

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS
Departamento de Petrología y Geoquímica



**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE DOS
TRATAMIENTOS ANTIGRAFFITI COMO
PROTECTORES DE MATERIALES DE
CONSTRUCCIÓN: INTERACCIÓN
ANTIGRAFFITI-SUBSTRATO, PROPIEDADES Y
DURABILIDAD.**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Paula María Carmona Quiroga

Bajo la dirección de las doctoras

María Teresa Blanco Varela
Sagrario Martínez Ramírez

Madrid, 2010

ISBN: 978-84-693-7625-6

© Paula María Carmona Quiroga, 2010



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
Facultad de Ciencias Geológicas
Departamento de Petrología y Geoquímica

Tesis Doctoral

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE DOS TRATAMIENTOS *ANTIGRAFFITI* COMO PROTECTORES DE MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN: INTERACCIÓN *ANTIGRAFFITI*/SUBSTRATOS, PROPIEDADES Y DURABILIDAD

Paula María Carmona Quiroga

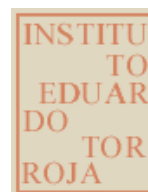
Directoras:

Dra. M^a Teresa Blanco Varela

Dra. Sagrario Martínez Ramírez



INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA CONSTRUCCIÓN
“EDUARDO TORROJA”
(CSIC)



Madrid 2009

*A mis padres,
hermanos y sobrinos*

AGRADECIMIENTOS

Desearía expresar mi más sincero agradecimiento a TODAS las personas que me han brindado su apoyo y colaboración, durante la realización de esta tesis doctoral.

Quisiera dar las gracias en primer lugar a las Dras. M^a Teresa BlancoVarela y Sagrario Martínez Ramírez, directoras de este trabajo de investigación, por ofrecerme esta gran oportunidad y confiar en mi, entonces y ahora, por su dedicación y por todo lo que me han enseñado a lo largo de estos años.

Al Dr. Rafael Fort, a Carmen Vázquez Calvo y demás miembros del Instituto de Geología Económica del CSIC-UCM, por toda la ayuda prestada y por hacerme sentir como en “casa”.

A los profesores Itai Panas y Lars-Gunnar Johansson, quisiera agradecer su excelente acogida en el departamento de Química y Biotecnología de la Chalmers University of Technology de Gotemburgo (Suecia) y el apoyo científico brindado en la realización de los ensayos de exposición en atmósfera contaminada.

La realización de diferentes ensayos no habría sido posible sin inestimable la colaboración de:

La Dra. Isabel Sobrados del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC) en los análisis de RMN.

La Dra. Carmen Peinado y el Dr. Fernando Catalina del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC), en los estudios de quimioluminiscencia.

El Dr. Juan Rubio y M^a José Sánchez del Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), en las determinaciones de ICG.

Agradezco a los Drs. José Vicente García Ramos y Santiago Sánchez Cortés del Instituto de Estructura de la Materia (CSIC), las facilidades prestadas en el uso de los equipos Raman y a los Drs. Javier García Guinea y Sergio Sánchez del Moral del Museo Nacional de Ciencias Naturales (CSIC), en la preparación de los sustratos y las láminas delgadas.

A los Drs. Marta Castillejo, Mohammed Oujda y Concha Domingo agradecer su colaboración y aportaciones en los *papers*.

A Ana de Pedro de Degussa por facilitar el *antigraffiti* comercial.

Al Dr. Raimundo Jiménez de la UAM, por hacer de la casualidad una oportunidad.

Al Dr. Tomás Vázquez, a la Dra. Francisca Puertas, al Dr. Ángel Palomo, a la Dra. Maribel Sánchez de Rojas, al Dr. Moisés Frías, a la Dra. Sara Goñi y a la Dra. Ana Guerrero, investigadores del departamento de Síntesis, Caracterización y Reciclado de materiales del Instituto de Ciencias de la Construcción “Eduardo Torroja” por su colaboración y apoyo científico.

Al mismo tiempo desearía expresar mi gratitud al propio Instituto en el que se ha llevado a cabo este trabajo de investigación, a todos los que en él han colaborado, principalmente a D. José Manuel Lluca por la realización de los trabajos microscopía y a D. José Luis Pita por los de DRX y porosimetría de mercurio.

De manera especial a mis amigos y compañeros del departamento que tanto me han ayudado y tan buenos ratos me han hecho pasar: Mar, jefa del departamento de análisis químicos, José Luis y Alfredo, responsables del laboratorio de ensayos químicos, Lola, secretaria del departamento, Marta, Ana, María, Inés, Nuria, Belén, M^a José, Celia, Irene, Cristina, Jesús, Sergio, Isabel, Olga, Patricia, Maite, Paco, Belén, Javier, Raúl y Marisol. También tengo que acordarme de todos los que han pasado por el departamento, Ángel Luis, Fran, Nacho, Laura, Silvia, Imad, Georg, Macarena, Mónica, Carlos, Joanna y Rita.

Al CSIC y al Fondo Social europeo, a través de la Red Temática de Patrimonio Histórico y Cultural, por la concesión de una beca predoctoral focalizada I3P y al Ministerio de Ciencia y Tecnología por financiar el proyecto MAT 2003-08343, en el que se enmarca este trabajo.

A mis padres, Antonio y M^a Teresa, a mis hermanos, sobrinos, demás familia y amigos, gracias por estar ahí.

RESUMEN

A los tradicionales agentes de deterioro de los materiales de construcción, agua, contaminantes atmosféricos, agentes biológicos, etc., hay que unir las pintadas y la suciedad con las que contribuye el hombre de forma directa. En las ciudades, los *graffiti* están sobre casi cualquier superficie, pero es en los edificios, especialmente en los históricos donde provocan un mayor impacto y deterioro.

Para combatir este problema, han sido desarrollados los productos *antigraffiti*, que protegen las superficies de los materiales de construcción, impidiendo que la pintura penetre en sus sistemas porosos, o se adhiera a las superficies, facilitando de esta forma su posterior limpieza (con agua a presión, productos químicos, etc.).

La memoria contenida en este volumen evalúa el comportamiento de dos de estos productos *antigraffiti*, un nuevo compuesto sintetizado en el Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), Ormosil de Zr, y un producto comercial de naturaleza fluorada (Protectosil Antigraffiti® de Degussa), sobre la superficie de cinco materiales de cons-

ABSTRACT

The damage caused by the traditional agents of construction material decay, namely water, air pollutants, biological agents and so on, is accentuated by direct human action in the form of graffiti and soiling. While graffiti can be found on nearly any surface in cities, their effects – visual impact and deterioration – are especially pernicious in buildings, historic buildings in particular.

Anti-graffiti coatings have been developed to combat this problem by protecting the surface of construction materials to prevent paint from penetrating their pore systems or from adhering to the surface, thereby facilitating subsequent cleaning operations (with pressurized water, chemical products and so on).

The present report evaluates the behaviour of two such anti-graffiti coatings, a new compound synthesized at the Ceramics and Glass Institute (a Spanish National Research Council, CSIC, body), Zr Ormosil, and a commercial fluorinated product (Protectosil Antigraffiti®, manufactured by Degussa). They were tested on five construction material surfaces: cement

trucción; mortero de cemento, mortero de cal, caliza, granito y ladrillo, en términos de compatibilidad (modificación de las propiedades petrofísicas), interacción (profundidad de penetración, formación de enlace químico y modificación de centros activos), eficacia (repelencia a las pintadas y al agua) y durabilidad (resistencia frente a ciclos hielo-deshielo, radiación UV o atmósfera contaminada), dentro del proyecto “Tratamientos superficiales en la conservación de los materiales de construcción: bases científicas y diseño de nuevos productos polifuncionales” (MAT 2003-08343).

Los resultados de cromatografía de gases inversa señalan que de los dos *antigraffiti* es el Protectosil (más concentrado) el que actúa más eficientemente en la reducción de la energía superficial del mortero de cal, la caliza y el granito. Este hecho explicaría los mejores resultados en la limpieza de los *graffiti* alcanzados en los materiales impregnados con este producto, claramente influenciados por la porosidad, cohesión y fundamentalmente rugosidad de los substratos.

mortar, lime mortar, limestone, granite and brick. The parameters studied were compatibility (modification of petrophysical properties), interaction (penetration depth, chemical bonding and modification of active centers, effectiveness (paint and water repellence) and durability (resistance to freeze-thaw cycles, UV radiation and polluted air) under the project “Surface treatments for the conservation of construction materials: scientific fundamentals and design of new multi-purpose products” (MAT 2003-08343).

The inverse gas chromatography findings showed that of the two coatings, Protectosil (more highly concentrated) reduced the surface energy in lime mortar, limestone and granite more effectively. This would explain the more thorough cleaning of graffiti attained in the materials impregnated with this product, a result that was clearly related to the porosity, cohesion and especially the roughness of the substrates.

Es difícil establecer la existencia de interacciones químicas entre los tratamientos y los sustratos sobre los que se aplican, si bien la resonancia magnética nuclear se ha revelado como una herramienta eficaz para este tipo de análisis, junto con la termogravimetría y calorimetría diferencial (DSC). Así en la pasta de cemento, los estudios de ^{29}Si RMN MAS señalan que los dos *antigraffiti* provocan un aumento de la longitud media de la cadena del gel C-S-H, al incrementar la proporción relativa de Si en posiciones Q^2 (mitad de cadena) en relación a las Q^1 (final de cadena).

Ambos tratamientos inducen mínimas variaciones cromáticas en la superficie de los diferentes materiales de construcción, y las que estos experimentan tras 2000 horas de exposición UV (en general poco significativas, $\Delta E^* < 5$, excepto en el mortero de cemento) no se pueden atribuir a la alteración de los propios *antigraffiti*.

Se ha demostrado que de los dos ángulos de contacto dinámico, es el de retroceso y no el de avance el que revela la verdadera capacidad hidrofugante a corto plazo de los tratamientos protectores, siendo ésta superior en el

Although the chemical interactions between treatments and substrates are difficult to establish, nuclear magnetic resonance, thermogravimetry and differential scanning calorimetry (DSC) have proved to be effective tools for this type of analysis. In cement paste, for instance, ^{29}Si MAS NMR studies showed that both anti-graffiti coatings extended the mean length of the C-S-H gel chain, for the proportion of Si in Q^2 (mid-chain) positions increased relative to Q^1 (end of chain) positions.

Both treatments induced minimal chromatic variations in the surface of the construction materials tested, while the changes recorded after 2 000 hours of exposure to UV (scantly significant, $\Delta E^ < 5$, except in cement mortar) were not attributable to alterations in the coatings themselves.*

The receding rather than the advancing dynamic contact angle proved to reveal the true short-term water repellence of the protective treatments, which was greater in Protectosil when applied to the more

Protectosil aplicado sobre los substratos más porosos (caliza, ladrillo, morteros de cal y cemento), en tanto que el Ormosil lo es en los menos porosos, granito y vidrio.

El Ormosil actúa como mejor hidro-repelente a largo plazo por su mayor capacidad para rellenar el sistema poroso de los materiales, reduciendo de manera significativa el coeficiente de saturación y la cantidad de agua absorbida a baja presión, lo que posibilita el incremento de la resistencia de los materiales a los ciclos hielo-deshielo, al mismo tiempo disminuye la permeabilidad al vapor de agua de los substratos, favoreciendo la protección frente al SO_2 atmosférico (en la caliza y el mortero de cal).

porous substrates (limestone, brick, lime mortar and cement), but in Ormosil on the less porous materials (granite and glass).

Ormosil was a better long-term water repellent for its greater capacity to fill the pores in the materials, significantly reducing the saturation coefficient and the amount of pressurized water absorbed. This enhanced resistance to freeze-thaw cycles while lowering water vapour permeability and favouring protection against atmospheric SO_2 (in limestone and lime mortar).

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Teoría de la conservación	3
1.2. Factores de alteración	3
1.3. Medidas de protección: tratamientos de conservación	4
1.3.1. Principales requisitos de los productos de conservación	5
1.3.1.1. Medidas de evaluación.....	6
Hídricas.....	6
Físicas	8
Composicionales.....	9
Mecánicas	9
1.3.2. Tipos de tratamientos protectores.....	11
1.3.2.1. Revisión histórica.....	11
1.3.2.2. Clasificación	16
A. Impregnaciones (<i>pore liners</i>):	16
B. Bloqueadores de poros (<i>pore blockers</i>):	16
C. Recubrimientos (<i>coating</i>) y selladores (<i>sealers</i>):	17
1.3.2.3. Factores del éxito de la protección.....	17
1. Elección del producto.....	17
2. Concentración del producto	17
3. Método de aplicación	18
4. Profundidad de penetración.....	18
5. Control del tratamiento	18
1.3.2.4. Innovaciones	18
1.3.2.4.1. El Flúor.....	19
1.3.2.4.2. Ormosil.....	22
1.4. Graffiti: Un nuevo reto.....	26
1.4.1. Generalidades	26
1.4.2. Limpieza de los <i>graffiti</i>	28
1.4.2.1. Limpieza química.....	32
1.4.2.2. Limpieza mecánica	34
1.4.2.3. Limpieza láser	35
1.4.3. <i>Antigraffiti</i>	36

1.4.3.1. Clasificación de <i>antigraffiti</i>	40
1.4.3.2. Factores de los que depende la protección <i>antigraffiti</i>	41
1.4.4. Conclusiones.....	43
BIBLIOGRAFÍA	45
2. OBJETIVOS/OBJECTIVES.....	57
3. EXPERIMENTAL	65
3.1. Materiales	67
3.1.1. Tratamientos <i>antigraffiti</i>	67
3.1.2. Substratos.....	68
3.1.3. Impregnación de los materiales	68
3.1.4. Limpieza de las pintadas.....	70
3.2. Técnicas instrumentales y métodos de ensayo	71
3.2.1. Difracción de Rayos-X (DRX)	71
3.2.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	71
3.2.2.1. Transmisión.....	71
3.2.2.2. Reflectancia difusa (DRIFT).....	71
3.2.2.3. Reflexión total atenuada (ATR)	72
3.2.3. Espectroscopía Raman.....	72
3.2.4. Resonancia magnética nuclear (RMN)	73
3.2.5. Microscopía óptica de luz polarizada	73
3.2.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis por energías dispersivas (EDX)	74
3.2.7. Cromatografía inversa de gases (IGC-ID).....	74
3.2.8. Ángulo de contacto dinámico y rugosidad	75
3.2.9. Superficie específica BET	76
3.2.10. Análisis termogravimétrico (TG) y de flujo de calor (DSC).....	76
3.2.11. Quimioluminiscencia.....	76
3.2.12. Porosimetría de mercurio.....	77
3.2.13. Porosidad accesible al agua y coeficiente de saturación	77
3.2.14. Ensayo de absorción de la gota.....	78
3.2.15. Ensayo de absorción de agua a baja presión.....	78
3.2.16. Permeabilidad al vapor de agua y al aire	79

3.2.17. Coordinadas cromáticas	80
3.2.17.1. Líquidos	80
3.2.17.2. Substratos	80
3.2.18. Brillo	81
3.2.19. Viscosidad y tensión superficial	81
3.2.20. Ensayo hielo-deshielo	81
3.2.21. Exposición UV	82
3.2.22. Exposición a SO ₂	82
3.2.23. Análisis químicos	83
3.2.24. Granulometría	83
3.2.25. Resistencias	83
3.3. Protocolo del estudio	84
BIBLIOGRAFÍA	85
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	87
4.1. TRATAMIENTOS ANTIGRAFFITI	89
4.1.1. Caracterización físico-química	90
4.1.1.1. Ángulo de contacto dinámico	90
4.1.2. Caracterización estructural	92
4.1.2.1. Espectroscopía infrarroja de reflexión total atenuada (ATR-IR)	92
4.1.2.1.1. Producto comercial	92
4.1.2.1.2. Ormosil	94
4.1.2.2. Espectroscopía Raman	96
4.1.2.2.1. Producto comercial	96
4.1.2.2.2. Ormosil	97
4.1.2.3. Resonancia magnética nuclear RMN MAS	99
4.1.2.3.1. Producto comercial	99
4.1.2.3.1.1. ²⁹ Si RMN	99
4.1.2.3.1.2. ¹³ C RMN	100
4.1.2.3.1.3. ¹⁹ F RMN	101
4.1.2.3.1.4. ¹ H RMN	102
4.1.2.3.2. Ormosil	103
4.1.2.3.2.1. ²⁹ Si RMN	103
4.1.2.3.2.2. ¹³ C RMN	104

4.1.2.3.2.3. ^1H RMN.....	105
4.1.2.4. Fórmulas de los productos y reacciones de polimerización propuestas	106
4.1.2.4.1. Producto comercial.....	106
4.1.2.4.2. Ormosil	106
4.1.3. Análisis termogravimétrico y de flujo de calor	108
4.1.4 Quimioluminiscencia.....	111
4.1.5 Durabilidad	113
4.1.5.1. SO_2	113
4.1.5.1.1. DRIFT.....	113
4.1.5.1.2. Quimioluminiscencia.....	114
4.1.5.2. UV	114
4.1.5.2.1. FTIR	114
BIBLIOGRAFÍA	117
 4.2. ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN <i>ANTIGRAFFITI</i>/MORTERO DE CEMENTO	 123
4.2.1. Análisis químico	123
4.2.2. Caracterización mineralógica	123
4.2.2.1. DRX	123
4.2.2.2. FTIR.....	124
4.2.3. Caracterización físico-hídrica.....	125
4.2.3.1. Caracterización física.....	125
4.2.3.1.1. Color y brillo	125
4.2.3.1.2. Porosimetría de mercurio	126
4.2.3.1.3. Resistencias	128
4.2.3.2. Caracterización hídrica	128
4.2.3.2.1. Porosidad accesible al agua y coeficiente de saturación ...	128
4.2.3.2.2. Permeabilidad al vapor de agua	130
4.2.3.2.3. Ensayo de absorción de agua a baja presión	132
4.2.3.2.4. Ensayo de absorción de la gota	134
4.2.3.2.5. Ángulo de contacto y rugosidad	134
4.2.3.2.6. Análisis comparativo de los diversos métodos de medida de hidro-repelencia	135

4.2.4. Determinación de la profundidad de penetración de los tratamientos protectores	137
4.2.4.1. BSE/EDX	137
4.2.4.2. Raman	139
4.2.5. Estudio de la interacción del sustrato en polvo con los tratamientos	140
4.2.5.1. FTIR	140
4.2.5.2. Análisis termogravimétrico y de flujo de calor.....	141
4.2.5.3. BET	145
4.2.5.4. RMN	146
4.2.6. Evaluación de la protección <i>antigraffiti</i>	152
4.2.6.1. Coordenadas cromáticas	152
4.2.6.2. Ángulo de contacto dinámico	158
4.2.7. Cromatografía inversa de gases a dilución infinita (IGC-ID)	160
4.2.7.1. Determinación de la componente dispersiva de la energía superficial	162
4.2.7.2. Determinación de las constantes de acidez y basicidad	165
4.2.8. Estudio del comportamiento del sustrato frente a agentes agresivos	168
4.2.8.1. Ensayo de hielo-deshielo	169
4.2.8.1.1. Evaluación visual.....	170
4.2.8.1.2. Variación de masa	171
4.2.8.1.3. Ensayo de absorción de la gota.....	173
4.2.8.2. Exposición a SO ₂	173
4.2.8.2.1. DRIFT	173
4.2.8.2.2. SEM/EDX	175
4.2.8.3. Exposición UV	178
4.2.8.3.1. ATR	178
4.2.8.3.2. Coordenadas cromáticas	180
BIBLIOGRAFÍA	183
4.3. ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN ANTIGRAFFITI/MORTERO DE CAL	189
4.3.1. Análisis químico	189
4.3.2. Granulometría	189
4.3.3. Determinación de la cal libre	190
4.3.4. Caracterización mineralógica	190

4.3.4.1. DRX	190
4.3.4.2. FTIR	191
4.3.5. Caracterización físico-hídrica	192
4.3.5.1. Caracterización física	192
4.3.5.1.1. Color y brillo	192
4.3.5.1.2. Porosimetría de mercurio	193
4.3.5.2. Caracterización hídrica	196
4.3.5.2.1. Porosidad accesible al agua y coeficiente de saturación ..	196
4.3.5.2.2. Permeabilidad al vapor de agua	197
4.3.5.2.3. Ensayo de absorción de agua a baja presión	198
4.3.5.2.4. Ensayo de absorción de la gota	200
4.3.5.2.5. Ángulo de contacto y rugosidad	200
4.3.5.2.6. Análisis comparativo de los diversos métodos de medida de hidro-repelencia	201
4.3.6. Determinación de la profundidad de penetración de los tratamientos protectores	204
4.3.6.1. BSE/EDX	204
4.3.6.2. Raman	205
4.3.7. Estudio de la interacción del sustrato en polvo con los tratamientos	205
4.3.7.1. FTIR	205
4.3.7.2. Análisis termogravimétrico y de flujo de calor	206
4.3.7.3. BET	208
4.3.7.4. RMN	211
4.3.8. Evaluación de la protección <i>antigraffiti</i>	214
4.3.8.1. Coordenadas cromáticas	214
4.3.8.2. Ángulo de contacto dinámico	221
4.3.9 Cromatografía inversa de gases a dilución infinita (IGC-ID)	223
4.3.9.1. Determinación de la componente dispersiva de la energía superficial	223
4.3.9.2. Determinación de las constantes de acidez y basicidad	226
4.3.10. Estudio del comportamiento del sustrato frente a agentes agresivos	227
4.3.10.1. Ensayo de hielo-deshielo	228
4.3.10.1.1. Evaluación visual	228
4.3.10.1.2. Variación de masa	229

4.3.10.1.3. Ensayo de absorción de la gota.....	231
4.3.10.2. Exposición a SO ₂	231
4.3.10.2.1. DRIFT.....	231
4.3.10.2.2. SEM/EDX	233
4.3.10.3. Exposición UV	236
4.3.10.3.1. ATR	236
4.3.10.3.2. Coordenadas cromáticas	238
BIBLIOGRAFÍA	242
4.4. ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN ANTIGRAFFITI/CALIZA.....	245
4.4.1. Caracterización mineralógica	245
4.4.1.1. DRX	245
4.4.1.2. FTIR.....	245
4.4.2. Análisis petrográfico. Microscopía óptica.....	246
4.4.3. Caracterización físico-hídrica.....	248
4.4.3.1. Caracterización física.....	248
4.4.3.1.1. Color y brillo	248
4.4.3.1.2. Porosimetría de mercurio	249
4.4.3.2. Caracterización hídrica	251
4.4.3.2.1. Porosidad accesible al agua y coeficiente de saturación ...	251
4.4.3.2.2. Permeabilidad al vapor de agua	251
4.4.3.2.3. Ensayo de absorción de agua a baja presión	252
4.4.3.2.4. Ensayo de absorción de la gota	253
4.4.3.2.5. Ángulo de contacto y rugosidad.....	254
4.4.3.2.6. Análisis comparativo de los diversos métodos de medida de hidro-repelencia	255
4.4.4. Determinación de la profundidad de penetración de los tratamientos protectores	256
4.4.4.1. BSE/EDX	256
4.4.4.2. Raman	258
4.4.5. Estudio de la interacción del sustrato en polvo con los tratamientos	258
4.4.5.1. FTIR.....	258
4.4.5.2. Análisis termogravimétrico y de flujo de calor.....	259
4.4.5.3. BET	263

4.4.5.4. RMN	264
4.4.6. Evaluación de la protección <i>antigraffiti</i>	268
4.4.6.1. Coordenadas cromáticas	268
4.4.6.2. Ángulo de contacto dinámico	273
4.4.7. Cromatografía inversa de gases a dilución infinita (IGC-ID)	275
4.4.7.1. Determinación de la componente dispersiva de la energía superficial	275
4.4.7.2. Determinación de las constantes de acidez y basicidad.....	278
4.4.8. Estudio del comportamiento del sustrato frente a agentes agresivos	280
4.4.8.1. Ensayo de hielo-deshielo	280
4.4.8.1.1. Evaluación visual	282
4.4.8.1.2. Variación de masa	284
4.4.8.1.3. Ensayo de absorción de la gota	286
4.4.8.2. Exposición a SO ₂	287
4.4.8.2.1. DRIFT	287
4.4.8.2.2. SEM/EDX	288
4.4.8.3. Exposición UV	290
4.4.8.3.1. ATR.....	290
4.4.8.3.2. Coordenadas cromáticas.....	292
BIBLIOGRAFÍA	294
4.5. ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN ANTIGRAFFITI/GRANITO	299
4.5.1. Caracterización mineralógica	299
4.5.1.1. DRX	299
4.5.1.2. FTIR.....	299
4.5.2. Análisis petrográfico. Microscopía óptica.....	300
4.5.3. Caracterización física-hídrica	300
4.5.3.1. Caracterización física.....	300
4.5.3.1.1. Color y brillo	300
4.5.3.1.2. Porosimetría de mercurio	302
4.5.3.2. Caracterización hídrica	303
4.5.3.2.1. Porosidad accesible al agua y coeficiente de saturación....	303
4.5.3.2.2. Permeabilidad al vapor de agua	303
4.5.3.2.3. Ensayo de absorción de agua a baja presión	304

4.5.3.2.4. Ensayo de absorción de la gota	305
4.5.3.2.5. Ángulo de contacto y rugosidad.....	305
4.5.3.2.6. Análisis comparativo de los diversos métodos de medida de hidro-repelencia	309
4.5.4. Determinación de la profundidad de penetración de los tratamientos protectores	309
4.5.4.1. BSE/EDX.....	309
4.5.4.2. Raman	310
4.5.5. Estudio de la interacción del sustrato en polvo con los tratamientos	312
4.5.5.1. FTIR.....	312
4.5.5.2. Análisis termogravimétrico y de flujo de calor.....	313
4.5.5.3. BET	315
4.5.5.4. RMN	316
4.5.6. Evaluación de la protección <i>antigraffiti</i>	322
4.5.6.1. Coordenadas cromáticas	322
4.5.6.2. Ángulo de contacto dinámico	327
4.5.7. Cromatografía inversa de gases a dilución infinita (IGC-ID)	329
4.5.7.1. Determinación de la componente dispersiva de la energía superficial	329
4.5.7.2. Determinación de las constantes de acidez y basicidad.....	331
4.5.8. Estudio del comportamiento del sustrato frente a agentes agresivos	334
4.5.8.1. Ensayo de hielo-deshielo	334
4.5.8.1.1. Evaluación visual	334
4.5.8.1.2. Variación de masa	334
4.5.8.1.3. Ensayo de absorción de la gota	335
4.5.8.2. Exposición a SO ₂	336
4.5.8.2.1. DRIFT	336
4.5.8.2.2. SEM/EDX	337
4.5.8.3. Exposición UV.....	337
4.5.8.3.1. ATR.....	337
4.5.8.3.2. Coordenadas cromáticas.....	340

BIBLIOGRAFÍA	342
---------------------------	------------

4.6. ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN ANTIGRAFFITI/LADRILLO	347
4.6.1. Caracterización mineralógica	347
4.6.1.1. DRX	347
4.6.1.2. FTIR	347
4.6.2. Caracterización físico-hídrica	349
4.6.2.1. Caracterización física.....	349
4.6.2.1.1. Color y brillo	349
4.6.2.1.2. Porosimetría de mercurio	350
4.6.2.2. Caracterización hídrica	352
4.6.2.2.1. Porosidad accesible al agua y coeficiente de saturación....	352
4.6.2.2.2. Permeabilidad al vapor de agua	353
4.6.2.2.3. Ensayo de absorción de agua a baja presión	354
4.6.2.2.4. Ensayo de absorción de la gota	355
4.6.2.2.5. Ángulo de contacto y rugosidad.....	356
4.6.2.2.6. Análisis comparativo de los diversos métodos de medida de hidro-repelencia	359
4.6.3. Determinación de la profundidad de penetración de los tratamientos protectores	359
4.6.3.1. BSE/EDX.....	359
4.6.3.2. Raman	360
4.6.4. Estudio de la interacción del sustrato en polvo con los tratamientos	362
4.6.4.1. FTIR	362
4.6.4.2. Análisis termogravimétrico y de flujo de calor.....	363
4.6.4.3. BET	365
4.6.4.4. RMN	366
4.6.5. Evaluación de la protección <i>antigraffiti</i>	373
4.6.5.1. Coordenadas cromáticas	373
4.6.5.2. Ángulo de contacto dinámico	378
4.6.6. Cromatografía inversa de gases a dilución infinita (IGC-ID)	379
4.6.6.1. Determinación de la componente dispersiva de la energía superficial	379
4.6.6.2. Determinación de las constantes de acidez y basicidad.....	381
4.6.7. Estudio del comportamiento del sustrato frente a agentes agresivos	384
4.6.7.1. Ensayo de hielo-deshielo	384

4.6.7.1.1. Evaluación visual	385
4.6.7.1.2. Variación de masa	388
4.6.7.1.3. Ensayo de absorción de la gota	389
4.6.7.2. Exposición a SO ₂	389
4.6.7.2.1. DRIFT	389
4.6.7.2.2. SEM/EDX	390
4.6.7.3. Exposición UV	392
4.6.7.3.1. ATR	392
4.6.7.3.2. Coordenadas cromáticas	394
BIBLIOGRAFÍA	397
5. CONCLUSIONES/CONCLUSIONS	401

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Teoría de la conservación

El Patrimonio Cultural, creado a lo largo de los siglos, embebe información histórica, documental y estética (1), que debe preservarse. Durante las últimas dos décadas, su conservación ha alcanzado un interés creciente para científicos, arquitectos, ingenieros, arqueólogos, etc. (2,3), fundamentalmente porque se ha acelerado su deterioro a través de los cambios en las condiciones ambientales (efecto combinado del deterioro natural y la deposición de contaminantes industriales); por la emergencia de nuevos materiales y métodos, en parte como respuesta al deterioro acelerado; y porque la responsabilidad del Patrimonio Cultural ha sido adoptada por autoridades públicas y/o privadas (4).

Para asegurar el éxito de la preservación de los valores del Patrimonio Cultural, todas las actividades de conservación deben basarse en reconocidas éticas y teorías aceptadas (Carta de Venecia (ICOMOS, 1964) (5), Carta Italiana del Restauro (1972), Carta de Nara (ICOMOS 1994) (6), etc.) que establecen, que las intervenciones deben estar limitadas a las acciones estrictamente necesarias, estar gobernadas por el respeto a la integridad estética, cultural, histórica, técnica y material, han de ser reversibles (si es técnicamente posible), fácilmente reconocibles sin interferir con el conjunto, y quedar documentadas para posibles posteriores intervenciones, señalando la importancia del mantenimiento como parte de la preservación.

1.2. Factores de alteración

Nuestros edificios históricos y monumentos, están sujetos a un rango de procesos de deterioro, que ponen en peligro el futuro del Patrimonio Arquitectónico en muchos centros históricos de ciudades alrededor del mundo, sin embargo de muchos de ellos se cuenta con un pobre conocimiento, que impide la adopción de estrategias de conservación adecuadas (7).

El análisis de los mecanismos de deterioro de los materiales de construcción, ha conducido a la conclusión de la necesidad de su protección frente a su principal agente de deterioro: el agua (8). La naturaleza porosa de los materiales permite que ésta y las

sustancias que transporta en disolución (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , NO_3^- , Ca^{2+} , partículas sólidas...) penetren capilarmente y/o por condensación, gravitación, etc. (9) provocando su degradación a través de ciclos hielo-deshielo (9,10), ataque ácido (11,12), cristalización de sales (13,14), o en hormigones destrucción por corrosión de armaduras (15), etc. También contribuyen al deterioro, los ciclos termales, la abrasión de las superficies, los agentes biológicos, el viento, la tectónica, o las acciones vandálicas, como los golpes y las pintadas. A partir de los años 60 en los Estados Unidos, y los 80 en Europa, los *graffiti* constituyen un problema añadido, cuya solución es un nuevo reto, a sumar a los anteriores.

Entre las principales formas de deterioro, que engloban todas las modificaciones de color, textura, aspecto y composición mineralógica causadas por factores de alteración, se encuentran (16):

- a) las pátinas; películas delgadas superficiales formadas por causas diversas (histórica, biogénica, envejecimiento, decoloración, contaminación atmosférica)
- b) las fisuras; debidas a esfuerzos mecánicos, o ya presentes en el material de partida
- c) eflorescencias; manchas blancas producidas por la precipitación de sales solubles al migrar y evaporarse el agua
- d) costras; láminas de material endurecido resultado de la transformación superficial de los substratos
- e) placas; por variación en la humedad y temperatura o por la acción mecánica del hielo, sales, etc.

1.3. Medidas de protección: tratamientos de conservación

Para detener o moderar los efectos agresivos del agua, la atmósfera contaminada en las ciudades u otros mecanismos de deterioro, los trabajos de conservación en la actualidad incluyen la limpieza mecánica o química, la aplicación de productos químicos de tratamiento, y el reemplazamiento de piezas específicas o secciones (17).

La aplicación de tratamientos superficiales, ha sido reconocido como uno de los métodos más prácticos en la conservación de estructuras históricas (18). Por ejemplo, el empleo de hidrofugantes está especialmente recomendado, cuando se han llevado a cabo labores de limpieza que incrementan la rugosidad y porosidad de las superficies, facilitando el acceso del agua y los agentes atmosféricos, o la adherencia de la pintura de *graffiti* (19).

De acuerdo a Cultrone, G. *et al.* (7) en la práctica, numerosas restauraciones están hechas, desafortunadamente, sin tener en cuenta los diferentes materiales que forman parte de una estructura, cuyas distintas composiciones, sistemas de poros, posición... pueden desarrollar diversas formas de deterioro (a iguales condiciones externas). Además, en ocasiones, se emplean en la restauración materiales elaborados de acuerdo a los estándares contemporáneos, descuidando la preservación de la apariencia original y la compatibilidad física, química y mecánica (20). Es por tanto necesario en estos casos, no sólo analizar y preservar los objetos, sino también investigar el conocimiento y las habilidades usadas para producirlos (21).

1.3.1. Principales requisitos de los productos de conservación

En relación a los productos de tratamiento, empleados para mejorar la resistencia de los materiales a los procesos de deterioro, su elección obedece a razones diversas y no siempre a motivaciones científicas (22). Es esencial por tanto, estudiar en cada caso la adecuación de los tratamientos protectores, cuya actuación va a depender entre otros factores del tipo de material de construcción y de la condición en la que éste se encuentra, por ejemplo, en condiciones hídricas, una reducción significativa del transporte de vapor de agua, provoca su condensación y la acumulación de sales dañinas en el interior del material (23). Los tratamientos protectores además de ser hidro-repelentes, y permitir la permeabilidad al vapor de agua y al aire (24), deben ser estables químicamente (radiación UV, calor, oxidación, ácidos...) impidiendo la reorganización molecular en la superficie del material, que conduzca a un indeseado incremento de la energía superficial (25), ser elásticos en un gran rango de temperaturas (-30 a 80°C) para prevenir su agrietamiento (26), adherirse bien al substrato, no modificar las características cromáticas de los materiales (27,28), ser resistentes al rayado, a los

álcalis y estar conformes con diversas demandas económicas y medioambientales (8,29,30,31). También ha sido considerado como requisito, la no reacción de los tratamientos con los sustratos para permitir su reversibilidad (30). Sin embargo en el campo de la conservación, ésta no se considera realista y por tanto no es válida generalmente (32,33,34). Recientemente ha sido propuesto que el término “tratamiento reversible” sea sustituido por el de eliminación del tratamiento (35).

Tal comportamiento multi-respuesta, sólo puede alcanzarse con materiales basados en moléculas polifuncionales (36). Sin embargo la comunidad científica está todavía lejos de desarrollar el material ideal que satisfaga todos los requisitos (26). Además, la naturaleza de los materiales de construcción y su estado de conservación, localización geográfica, condiciones de exposición al medio ambiente, son fuertemente variables, incluso un mismo material (heterogéneo), se puede caracterizar por poseer diversos comportamientos. Son por tanto necesarios productos específicos y técnicas de aplicación, que satisfagan un amplio rango de situaciones encontradas en el campo de la restauración y la conservación (37).

1.3.1.1. Medidas de evaluación

Desde la segunda mitad de los años 60, los polímeros han sido ampliamente utilizados en el campo de la conservación y restauración de edificios históricos y de la infraestructura civil, como consolidantes, protectores, adhesivos y barnices (38). Para evaluar su adecuación (cumplimiento de los principales requisitos exigibles) se determinan diferentes propiedades de los sustratos sobre los que se aplican y de los propios tratamientos.

En relación a los materiales de construcción las principales propiedades estudiadas son:

- **Hídricas:**

El principal requisito de los tratamientos protectores es la reducción de la cantidad de agua absorbida por el material. En una primera etapa, el tratamiento

provoca que las gotas de agua circulen rápidamente por la superficie y la abandonen. A continuación, cuando las gotas de agua tienden a extenderse, formando una película sobre la superficie, el hidro-repelente reduce la absorción (superficies hidrófobas, no polares, no interaccionan con los líquidos polares), excluyendo el agua a través de los poros capilares **(39)**.

El comportamiento del agua cuando contacta con la superficie del material es gobernado por la tensión superficial, que puede determinarse a través del ángulo de contacto (mayor cuanto menor es la energía). Gran parte de las superficies minerales sin tratar se humectan de forma inmediata, es decir, las gotas de agua se esparcen y absorben rápidamente. Por el contrario, si se hidrofuga el material, las gotas de agua no se deforman pudiéndose determinar el ángulo que forman con los sustratos, cuyo valor para una superficie ideal, homogénea, y lisa está definido por la ecuación de Young ($\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cdot \cos \theta$), como el ángulo entre la tensión interfacial sólido-líquido y la tensión interfacial líquido-vapor a lo largo de la línea de las tres fases, que corresponde a una cantidad termodinámica, cuyo valor minimiza la energía libre del sistema **(40)**. Generalmente si el ángulo de contacto del sustrato es mayor de 90°, la superficie es considerada hidrofóbica **(28,41)**.

Además del ángulo de contacto, se determina comúnmente la cantidad de agua absorbida por capilaridad **(42)**, por saturación, a baja presión **(4,43)**, o el porcentaje de agua repelida (absorción de gotas) **(44)**, tras la aplicación de tratamientos protectores.

El descenso de la cantidad de agua absorbida, no debe modificar significativamente la permeabilidad del sustrato, para permitir que el vapor de agua confinado en el material pueda salir al exterior y evite la aparición de daños posteriores (ampollas, desconchados **(31)**, cristalización de sales, etc.)

La condensación de agua debajo de las películas poliméricas se ve favorecida cuando la presión local es mayor que la correspondiente a la presión de vapor del punto de rocío. Cuando el vapor de agua alcanza la parte exterior del material y la presión local aumenta, el agua se condensa parcialmente. Por ejemplo, la drástica reducción de la permeabilidad al vapor de agua de copolímeros fluorados es debida principalmente a

su elevado carácter hidro-repelente. Además la permeabilidad al vapor de agua, se ve fuertemente afectada por la metodología de tratamiento (brocha, capilaridad) (37,45).

El agua puede arrastrar sales solubles al interior de los materiales de construcción, que pueden cristalizar provocando la formación de eflorescencias y subeflorescencias (46). La resistencia de un material a la cristalización de sales y consecuentemente a formas específicas de deterioro, puede estimarse determinando la relación entre la porosidad abierta y la total. Cuanto menor es esta relación, menor es la susceptibilidad al deterioro por cristalización de sales y ciclos hielo-deshielo (47).

El agua ejerce su influencia indirectamente, cambiando las propiedades cohesivas de los materiales de construcción a través del deterioro físico/mecánico debido a los ciclos termales en condiciones de humedad. La congelación del agua va acompañada de un aumento de volumen de aproximadamente el 10%, que provoca el desarrollo de fisuras y descamaciones (48). La resistencia de un material poroso depende en gran parte de sus propiedades mecánicas. Sin embargo los factores determinantes son el grado de saturación y las propiedades del sistema poroso (9).

La presencia de agua en los poros del material, también favorece la degradación biológica, que incluso también puede ser provocada por la aplicación de tratamientos protectores (no biocidas), como por ejemplo ceras y poliuretanos (49).

- **Físicas:**

Porosidad: La cantidad de agua que absorbe un material depende de su sistema de poros (tamaño y distribución). Los de tamaño reducido (microporos poseen un radio inferior a 10^{-7} m; por ejemplo, los del gel C-S-H de la pasta de cemento son inferiores a 10^{-8} m) impiden el transporte capilar de agua, que sólo puede atravesarlos en estado gaseoso. Los materiales de microporosidad alta son por lo tanto casi impermeables a nivel capilar y difícilmente impregnables ya que frenan el paso de los tratamientos. Por el contrario los macroporos o poros capilares (radio entre 10^{-7} y 10^{-4} m), permiten el transporte capilar de agua y otros líquidos. En general los materiales con muchos poros capilares son fáciles de impregnar. Los poros de aire, aquellos con radio superior a

10^{-4} m, al igual que los microporos, tampoco favorecen el transporte capilar de agua (31).

Color y brillo: Los tratamientos de conservación y protección requieren de unas buenas propiedades ópticas (insignificante modificación a corto y largo plazo de la apariencia de la piedra), en términos de brillo y color (27,37). La determinación del color de un material no es sólo importante desde el punto de vista estético, muchos son los casos en los que se ponen de manifiesto importantes variaciones de color, bien por deterioro en los materiales inicialmente empleados, o por posteriores substituciones, o bien simplemente por formación de patinas de envejecimiento. Dichas pátinas provocan en muchos casos, graves problemas a la hora de decidir si deben o no ser eliminadas, ya que pueden no constituir un elemento antiestético sino que acrecientan la belleza del material original (50,51). A la hora de seleccionar un tratamiento, también debe ser controlada su respuesta a los fenómenos climatológicos que deberá de soportar, para tratar de evitar cambios de brillo y coloración.

- **Composicionales**

Un factor crítico en el deterioro de numerosos materiales de construcción, es la solubilidad del carbonato cálcico; aguas conteniendo CO_2 lo disuelven lentamente. Este efecto químico se ha acelerado en las últimas décadas por el incremento de la contaminación atmosférica (dióxido de carbono, dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno), que incrementa la acidez del agua (52).

El SO_2 presente en atmósferas contaminadas, es otro de los factores de deterioro del CaCO_3 , a través de la formación de sulfito y sulfato cálcico (53,54,55), si bien existen tratamientos protectores capaces de inhibir este fenómeno (18).

- **Mecánicas:**

La propia resistencia de los materiales de construcción condiciona su comportamiento frente a las tensiones generadas por los cambios de temperatura, cristalización de sales, congelación del agua, etc. Las actuaciones de conservación con

tratamientos consolidantes tienen por objeto, mejorar la cohesión del material, uniendo las partes más deterioradas con las que todavía permanecen sin alterar **(56)**.

En relación a los tratamientos de conservación, son también objeto de estudio propiedades tales como, la tensión superficial crítica, que por ejemplo controla la adhesión de los *graffiti*, el módulo elástico de los polímeros que se correlaciona con la bioadhesión **(57)** y la estabilidad frente a agentes atmosféricos (calor, lluvia, radiación UV, contaminación) **(58)** y sustancias químicas (disolventes). Como es bien sabido, los materiales orgánicos usados como recubrimientos protectores, poseen un alto grado de reactividad (son más propensos a experimentar procesos de deterioro en comparación con los compuestos inorgánicos). Es por tanto crítica su caracterización y la identificación de los procesos de deterioro, para entender completamente las razones de su corrosión **(59)**.

Por último, es también necesario, determinar la compatibilidad de los tratamientos con los sustratos, para lograr su correcta adhesión.

Mientras que los materiales inorgánicos están constituidos por pequeñas moléculas, los polímeros macromoleculares tienen dimensiones que aumentan con la raíz cuadrada del peso molecular. Por tanto, puede ser difícil para un material polimérico penetrar dentro del material de construcción, porque sus poros pueden tener un diámetro muy pequeño (microporos tiene un diámetro inferior a 20 Å), como consecuencia, la profundidad de penetración es limitada y el polímero permanece confinado en las capas más superficiales, lo que es aceptable para un polímero protector, pero no para un consolidante **(60)**. Por ejemplo, el tamaño de moléculas de silano, de 10 a 15 Å y de siloxanos entre 25 y 75 Å, es lo suficientemente pequeño para que los compuestos puedan penetrar en la estructura porosa del hormigón (20-200 Å) (el tamaño de la molécula de agua es de 3,5 Å **(61)**). Para obtener una reducción duradera de la absorción de agua, la hidrofugación no puede ser sólo superficial, sino que la zona hidrofóbica debe alcanzar el interior del material. El grado óptimo de penetración es diferente en cada caso y no puede generalizarse. Sin embargo desde el punto de vista de la rentabilidad cuanto mayor sea la penetración, mayor será el consumo de hidrofugante y por ende, mayores serán los costes **(31)**.

En resumen, los factores que influyen en la profundidad de penetración de los productos de conservación son: la porosidad (particularmente en la superficie), el tamaño molecular y la cantidad de hidro-repelente aplicado (61). Además, la profundidad de penetración es inversamente proporcional a la viscosidad del producto aplicado y al ángulo de contacto, y directamente proporcional a la tensión superficial.

Los que penetran en el sustrato hasta cierto grado tienen buena adhesión (resinas epoxi, poliuretanos, acrílicos y bitúmenes), sin embargo, por ejemplo los polímeros acrílicos, al no reaccionar con los sustratos y permanecer físicamente absorbidos, son lavados por la acción del agua, en ensayos en cámaras de deterioro acelerado QUV (62).

Los sustratos sobre los que se aplican los tratamientos juegan un papel activo en las reacciones de polimerización de los productos (24). Materiales que contienen silicio (como el granito) contienen grupos silanoles responsables de la interacción con los tratamientos, que los mantienen adheridos a la superficie (formación de enlace químico que no se elimina por la acción del agua).

1.3.2. Tipos de tratamientos protectores

1.3.2.1. Revisión histórica

Se entiende por tratamientos superficiales, aquellos que se aplican a las superficies externas de los materiales de construcción del patrimonio construido, ya sea histórico o de más reciente factura, a fin de que recuperen propiedades perdidas, sean más resistentes a los agentes de deterioro, ya sean de origen natural (viento, lluvia, microorganismos, hielo, sales cristalizadas, etc.) o antropogénico (contaminantes atmosféricos, pintadas, residuos de combustión, etc.), y/o adquieran alguna nueva propiedad, etc., en definitiva, para su conservación.

Son consolidantes, los que pretenden restituir la cohesión entre los granos del material degradado, y protectores, los que buscan dotar a la superficie del material de unas funcionalidades que esta no posee, como es la repelencia al agua en el caso de los

hidrofugantes, la resistencia a la colonización y al crecimiento de microorganismos si se trata de biocidas, o la resistencia al ensuciamiento y a actos vandálicos aportada por los *antigraffiti*.

El empleo de materiales de reparación data de varios siglos y alcanzó un gran desarrollo en el siglo XIX. Los materiales inorgánicos (hidróxido cálcico, hidróxido de bario (1869), silicatos alcalinos (1818), etc.) han sido ampliamente utilizados como consolidantes debido a la relación química que presentan con la mayor parte de los litotipos presentes en los monumentos. Sin embargo su pobre comportamiento (tienden a formar costras y sales solubles) es la razón de su actual declive en las intervenciones de conservación (47).

Entre los compuestos orgánicos, la cera se encuentra entre las primeras sustancias utilizadas (además de miel, sebo, resinas naturales, etc.). Existen datos al respecto de los siglos XVI y XVII y más recientemente de aplicaciones de ceras en la Abadía de Westminster y en el Obelisco de Cleopatra en el siglo XIX (63). Una de sus principales desventajas es que amarillean las superficies de los materiales, por la acción combinada del oxígeno, la luz del sol, el calor y la humedad (24).

Los compuestos organosilíceos (alquilsilanos, alcoxisilanos, alquilalcoxisilanos, siliconatos, polialquilalcoxisilanos, alquil aril polisiloxanos (estos últimos también conocidos como resinas de silicona)), que comenzaron a emplearse en los años 30 (64), son los materiales más prometedores para la consolidación e hidrofugación de obras de arte en piedra (47), al formar una estructura reticular semejante a la de la sílice. Los más utilizados son los alcoxisilanos $\text{Si}(\text{OR})_4$ y los alquilalcoxisilanos $\text{SiR}_n(\text{OR})_{4-n}$, ambos con enlaces O-C fácilmente hidrolizables. Tratamientos consolidantes basados en alcoxisilanos, como TEOS (tetraetoxisilano) han probado ser efectivos en areniscas, mientras que en materiales calcáreos los resultados son menos satisfactorios (65).

A partir de la década de los 60, los polímeros sintéticos (acrílicos, resinas epoxi, poliuretanos, polímeros vinílicos, nylon, resinas fluoradas, resinas de estireno de poliéster) han cobrado mayor auge en los tratamientos de consolidación. Sin embargo

de forma general, la penetración y la resistencia a la radiación solar, son sus principales desventajas.

Las resinas acrílicas, comercialmente disponibles a partir de los años 30, han sido ampliamente utilizadas por su bajo precio y su fácil aplicación (24). Los primeros ensayos a los que fueron sometidas, demostraron que cumplían todos los requerimientos necesarios como agentes protectores, considerando su uso en un ambiente controlado (luz filtrada a través de un cristal), limitados ciclos termales y ausencia de lluvia. Sin embargo son pobres hidro-repelentes e inestables a la radiación UV (58,66-69), lo que se traduce en cambios de color, solubilidad, pérdida de hidrofobicidad y adherencia a los sustratos, que a menudo provocan serios daños en los materiales tratados (58), además reducen la permeabilidad al vapor de agua (37), y algunas requieren disolventes (por ejemplo tolueno) que causan un importante impacto ambiental (42).

La mayoría de los productos hidrófugos actualmente utilizados son compuestos sintéticos, en muchos casos los mismos utilizados como consolidantes. Probablemente los más utilizados en la protección del Patrimonio Cultural, son los compuestos organosilíceos, más conocidos como siliconas (70). Los derivados de los alcoxisilanos ($X-(CH_2)_nSi(OR)_3$; $X = \text{alquil}$, $R = CH_3, C_2H_5$) han sido considerados durante más de 25 años como los mejores hidro-repelentes (71). Se clasifican en monómeros (silanos), oligómeros (siloxanos) (los más importantes) y polímeros o resinas de siliconas. Estos últimos se aplican ya totalmente polimerizados y la acción hidrófuga se obtiene por adhesión al soporte de moléculas con grupos hidrófobos orgánicos, metil, propil..., tras la evaporación del disolvente. A diferencia de los polímeros acrílicos, el mecanismo de interacción de las siliconas (en sentido general) con las piedras no es reversible (37), lo que ha sido considerado una desventaja junto con los cambios de color provocados por algunas de ellas, o en raras ocasiones, el deterioro acelerado de la piedra, durante ciclos hielo deshielo al quedar el agua atrapada en el interior del material (72).

De todos los compuestos organosilíceos, los polisiloxanos son unos de los más estudiados por sus múltiples aplicaciones, derivadas de características tales como: a) muy baja temperatura de transición vítrea (T_g) (debido a la flexibilidad de la cadena por los largos enlaces Si-O, la baja barrera torsional de Si-O y el ángulo inusualmente

abierto Si-O-Si), b) estabilidad térmica, debido en parte a la naturaleza iónica del enlace Si-O (445 kJ/mol frente a los 346 y 358 kJ/mol, de C-C y C-O respectivamente), y c) bajas energías superficiales, producto de la naturaleza apolar de las cadenas laterales. Si estos grupos (laterales) son pequeños, como por ejemplo los metilo en las moléculas de polidimetilsiloxano (PDMS), la energía superficial es baja (24 mN/m). Si los grupos unidos al Si son grandes como un fenil, la superficie es relativamente alta (33 mN/m en un polifenilmetilsiloxano, PPMS) **(73)**.

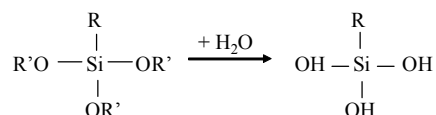
El enlace Si-C es el menos estable de todos los enlaces típicos en un polímero siloxano, con una energía de enlace de 306 kJ/mol **(73)**, lo que le convierte en sensible a la radiación UV **(74)**, si bien su deterioro no ha sido muy estudiado **(70,71,74)**.

La protección de estos grupos alquílicos, responsables de la reducción de la tensión superficial, frente a la radiación UV, se consigue a través de su penetración en los sustratos. Los grupos de silicio no sólo controlan la profundidad de penetración, sino también la reactividad con los sustratos **(61)**. Reacciones de hidrólisis y policondensación de las moléculas de silanos (Si-H) y siloxanos (Si-O-Si) conducen a la formación de una red hidrófoba en el interior del material. Los grupos alcóxidos (OR') reaccionan con el agua produciendo grupos silanoles (Si-OH), que condensan por entrecruzamiento formando un polisiloxano, hidrofugante que se une al sustrato inorgánico por medio del enlace covalente siloxano (Figura 1.1.) **(61,75)** (a diferencia de otros tratamientos que se adhieren mecánicamente a las superficies rugosas).

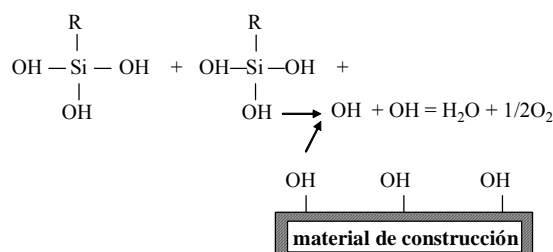
Las resinas de silicona, en disolventes orgánicos, empleadas tan a menudo, ocupan en la actualidad un lugar secundario, porque por un lado su peso molecular relativamente alto impide una penetración suficiente en materiales compactos, y porque reaccionan con álcalis, formando metilsiliconatos hidrosolubles que acaban eliminándose de las fachadas por la acción de las precipitaciones **(31)**. Las soluciones acuosas de metilsiliconato de potasio, desempeñan un papel fundamental en la hidrofugación industrial de materiales de construcción (arcilla cocida y fibras de yeso), sin embargo, la formación secundaria de carbonato alcalino hace que en ocasiones se prescinda de los siliconatos en la hidrofugación de fachadas, por su tendencia a formar manchas blancas. Estos hechos, impulsaron hace más de tres décadas, la búsqueda de

principios activos alternativos, dando lugar a una nueva generación de hidrofugantes a base de silanos (alquiltrialcxisilano monoméricos) y siloxanos (alquilalcoxisiloxanos oligoméricos) (31).

1. HIDRÓLISIS



2. CONDENSACIÓN



3. REACCIÓN

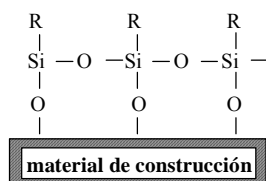


Figura 1.1.- Reacción del alquilalcoxisilano (75)

La modificación de la hidrofobicidad superficial es una estrategia común para el desarrollo de productos no sólo hidrofugantes, sino también, *antigraffiti*, antimanchas, biocidas... mediante el control de las propiedades adhesivas de los polímeros (76). En los últimos años se busca que los tratamientos sean macromoléculas polifuncionales que se adapten a diferentes necesidades, dependiendo del estímulo o de las condiciones externas y tengan una máxima durabilidad.

El principal problema que presentan los tratamientos de conservación es su durabilidad. La mayoría de los tratamientos poliméricos, con la excepción de los fluorados se caracterizan por su corta durabilidad, debida a su limitada resistencia hacia

factores atmosféricos tales como, la radiación UV, las fluctuaciones de la temperatura, la contaminación, etc. (25). Así, los consolidantes presentan como problemas específicos, los depósitos blancos o las manchas oscuras, y los hidrofugantes, cambios de coloración en las superficies tratadas (4).

1.3.2.2. Clasificación

Como ya se ha apuntado anteriormente, el movimiento del agua (la humedad) es el factor clave en los procesos de deterioro de los materiales de construcción. Los hidrofugantes reducen la absorción de agua, mediante el taponamiento de los poros, la creación de una película más o menos adherida a la superficie del material y la disminución de la energía superficial.

De acuerdo a la forma en que estos materiales protectores (reductores de la absorción de agua) se distribuyen sobre los materiales de construcción, se pueden clasificar en tres grupos de tratamientos (29,61) (Figura 1.2.):

A. Impregnaciones (*pore liners*): Este tipo de tratamiento superficial penetra en el sustrato y reacciona con los de naturaleza silíceos o similar. Recubre las paredes de los poros, en lugar de bloquearlos, con una molécula hidrocarbonada hidro-repelente, permitiendo la permeabilidad al vapor de agua y a otros gases. Pertenecen a este grupo los compuestos de silicio (silanos, siloxanos, siliconatos).

B. Bloqueadores de poros (*pore blockers*): Los que penetran en los sustratos y obturan los poros. No afectan a la apariencia de los sustratos, tienen buen comportamiento resistente frente a las inclemencias atmosféricas, pero restringen la transmisión del vapor de agua. Se emplean normalmente como endurecedores de las superficies o imprimaciones. Los ejemplos más comunes son los silicatos líquidos. En este tipo de tratamientos, los productos de la reacción cristalina se unen a las moléculas de agua y aumentan de volumen (método del crecimiento cristalino).

C. Recubrimientos¹ (coating) y selladores (sealers): Las grandes moléculas poliméricas forman una película libre de poros de espesor finito que evita el ingreso de agua y la difusión de vapor. Resinas epoxi, acrílicas, vinílicas y alcídicas, poliuretanos, son algunos ejemplos. Debido a que penetran en el sustrato, se adhieren bien (si bien la acción del agua los puede arrastrar) y se utilizan como imprimaciones (62).

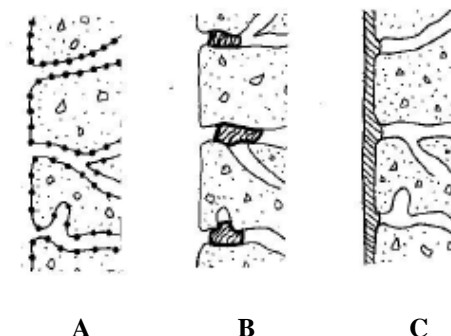


Figura 1.2.-Tipos de tratamientos superficiales: A) impregnaciones, B) bloqueadores, C) recubrimientos y selladores, adaptado de (77)

1.3.2.3. Factores del éxito de la protección

La aplicación de tratamientos protectores exige de la consideración previa de diversos aspectos tales como:

1. Elección del producto, en función de (o además de las) **características del material de construcción (78)**. Es decir, que resistan elevados pH si se aplican a hormigones y morteros; que sean de bajo peso molecular si los materiales poseen capilares finos; de acción fungicida si se localizan en sitios umbríos, o capaces de penetrar en soportes húmedos como por ejemplo, silanos, siloxanos disueltos en alcohol, etc.

2. Concentración del producto: Debe elegirse la cantidad adecuada de producto, así por ejemplo en materiales poco porosos, si el tratamiento no está muy diluido pueden aparecer manchas en la superficie.

¹ A lo largo del texto, el término recubrimiento se ha utilizado como sinónimo de impregnación

3. Método de aplicación: También controla la cantidad y distribución de producto aplicado (brocha, pulverización, etc.).

4. Profundidad de penetración. Para que ésta sea adecuada es deseable que la viscosidad del material no aumente con la polimerización. Este proceso tampoco debe ser muy lento, para que las moléculas pequeñas no puedan ser lavadas por el agua de lluvia (26).

5. Control del tratamiento: Conocer la posible duración del efecto hidrófugo.

En muchas ocasiones estos productos se han aplicado sin el conocimiento adecuado de las propiedades del sistema polímero-substrato y sin la satisfactoria optimización de la estructura de la molécula para el propósito protector, como resultado, se ha observado una protección insuficiente y e incluso el deterioro de los materiales. Estos hechos derivan de las características estructurales de la mayoría de los polímeros, que en la mayor parte de los casos sólo proporcionan hidro-repelencia a corto plazo y que son intrínsecamente inestables en condiciones foto-oxidativas (79).

Nuevos materiales y métodos se siguen investigando para mejorar su calidad y comportamiento (estabilidad térmica y fotoquímica) (80). Nuevos materiales o la funcionalización de los existentes pueden extender las posibles aplicaciones de los sistemas, a casos de interés específico (80).

Sin embargo como señalan Carretti, E. y Dei, L. (76), los estudios del efecto de la aplicación de los tratamientos en las propiedades fisicoquímicas de la interfase entre el substrato poroso y el ambiente exterior son todavía escasos. Además, en ocasiones, incluso tratamientos poliméricos que en el pasado han mostrado claramente efectos indeseados, se siguen aplicando en las mismas circunstancias (81).

1.3.2.4. Innovaciones

La investigación en el campo de los tratamientos protectores y/o consolidante se ha visto confinada principalmente, a la evaluación de una serie de productos

comerciales siendo desatendida la investigación de nuevos compuestos (82). La polimerización “in situ” (60), la precipitación de calcita en el interior de la piedra inducida por microorganismos (83), las membranas poliméricas como recubrimientos inteligentes (80), nuevos polímeros perfluorados (37,79,84), poliuretanos modificados con organosiliconas (26,85) y materiales híbridos (82,86), representan las más destacadas contribuciones en el campo de la preservación de los materiales de construcción.

1.3.2.4.1. El Flúor

Mención aparte merecen los polímeros fluorados, por sus múltiples posibilidades de aplicación en campos tan diversos como la industria textil, la construcción, pinturas, biocidas, etc. (57), derivadas de sus interesantes propiedades, fundamentalmente su hidrofobicidad y su estabilidad química y termal, que han propiciado un auge en la popularidad de estos productos. Los primeros estudios de este tipo de tratamientos en el campo de conservación de la piedra aparecieron en los años 80, algunos referidos específicamente al empleo de fluorosilicatos en el tratamiento de la piedra deteriorada (87), o a perfluoropoliéteres (PFPEs) con propiedades *antigraffiti* (88,89).

Sus propiedades hidro-repelentes y antisuciedad, consecuencia de las bajas energías superficiales de los grupos fluorados (los terminales CF_3 son los más eficientes a la hora de disminuir la energía superficial (79,90)) han sido aprovechadas para el desarrollo de formulaciones fundamentalmente hidrofugantes y consolidantes, empleadas en la conservación y restauración de edificios históricos (91), además de *antigraffiti* (92,93,94).

La hidro-repelencia depende más que del contenido en F, de la distribución de grupos fluorados a lo largo de las cadenas, y más concretamente de los grupos fluorados orientados en la superficie. Incluso un incremento de la fracción en peso de F en las películas poliméricas y por tanto de la hidrofobicidad, puede no ser beneficioso para los polímeros resultantes (79). Cuando las porciones fluorocarbonadas tienden a estar más segregadas en la superficie del material, mejores son los resultados en términos de estabilidad e hidrofobicidad.

Los grupos fluorados actúan como barrera frente al agua líquida (medio de corrosión más eficiente debido a su naturaleza conductora y su habilidad para disolver otros componentes corrosivos de la atmósfera como O₂, SO₂, etc., y especies iónicas) a diferencia de los grupos polares, hidroxilo, ester, amida, etc., presentes en polímeros convencionales que interaccionan con la humedad provocando un incremento en la cantidad de agua condensada en superficie **(95)**.

La mayoría de los polímeros se caracterizan por poseer una tensión superficial crítica menor que el agua (72×10^{-3} N/m), y por tanto son pobremente mojados por ésta. En los fluoropolímeros la pequeña polarización del enlace C-F (difícil de polarizar), permite que estos polímeros no sean mojados por el agua o que la absorción molecular de agua en estos polímeros sea relativamente pequeña **(95)**.

Otra característica interesante de los polímeros fluorados es su durabilidad. Su elevada estabilidad, frente a los agentes atmosféricos, la luz y el calor **(79,80)**, es debida a la fuerza del enlace C-F (116 kcal/mol) **(60)**. Los grupos perfluoralkyl comienza a descomponerse a 300 °C y se descompone casi completamente a 450°C **(96)**.

Además se caracterizan, por su transparencia total, alta solubilidad en disolventes comunes **(9)**, permeabilidad al aire y al vapor de agua y baja volatilidad **(79,80)**. Son tratamientos irreversibles, siendo difícil su extracción tras su uso, lo que posibilita daños mecánicos relacionados con cambios de volumen por la temperatura y con el hinchado de los disolventes **(80)**.

Variaciones en el contenido y la distribución espacial de F, producen un control de sus propiedades (por ejemplo, poliacrilatos son más estables, si el F está contenido en la cadena principal en lugar de los grupos ester laterales). Pequeñas variaciones en la composición macromolecular y en la estructura (distribución del comonomero dentro del polímero) conducen a cambios en la T_g (que no debe superar la temperatura ambiente) y por tanto en la calidad protectora de la película, que pueden resultar en mejoras significativas del comportamiento de estos materiales. La apropiada selección de comonomeros permite modificar independientemente la estructura del copolímero y sus propiedades (contenido medio de F, T_g.....) **(79, 97)**.

Estudios comparando el comportamiento de polímeros fluorados con análogos no fluorados y otros materiales utilizados comúnmente como protectores, como las siliconas, han demostrado un incremento en la eficacia de la protección de los tratamientos, cuando átomos de H han sido reemplazados por átomos de F **(36)**. La energía de enlace C-F es un 24% superior a la de C-H, y la completa substitución de F por H incrementa la fuerza del esqueleto C-C un 10% **(57)**.

La combinación de polímeros acrílicos tradicionales con unidades fluoradas se ha empleado estos últimos años en la conservación de materiales pétreos **(25,37,79,84, 97,98)**.

Copolímeros poliuretánicos fluorados que combinan las características de segmentos perfluoroetéricos con la actuación cohesiva y adhesiva de los segmentos poliuretánicos, se emplean como consolidantes. Las primeras unidades aseguran la hidro-repelencia y estabilidad química del polímero, mientras que las últimas garantizan la interacción química de enlaces polares uretánicos con el sustrato evitando la migración del polímero **(99)**.

Polímeros híbridos de polisiloxano y fluoropolímeros han sido igualmente desarrollados **(73,100)** y aplicados como impregnaciones protectoras de materiales de construcción. La ya de por sí baja energía superficial de los siloxanos se reduce con la introducción de moléculas fluoradas. Además, la unión de estos grupos C-F con polisiloxanos, que poseen la columna con la mayor movilidad, permite de manera más efectiva orientar los grupos fluorocarbonados en la superficie del polímero. Para mantener la movilidad conformacional de la columna, sólo un substituyente fluorado se coloca en cada átomo de Si, facilitando además la síntesis, y manteniendo el precio del polímero relativamente bajo. Un puente de etileno, entre la columna siloxana y los grupos fluorados, sirve a estos dos propósitos. La gran electronegatividad y el gran efecto inductivo del F, convierte a los grupos CF₂ unidos al Si en inestables al agua y al calor, por este motivo, al menos dos grupos metileno se necesitan entre el F y el Si, para asegurar la estabilidad **(57)**. En ocasiones, en estos materiales híbridos, su superficie estará constituida por dos grupos hidrofóbicos, C-F y C-H **(100)**.

Otros tratamientos fluorados son los perfluoropoliéteres, cuyas limitaciones iniciales, alta inercia química y migración dentro de sustrato, además de su alto coste (25) han sido superadas, con la síntesis de perfluoropoliéteres funcionalizados (101,102).

La presencia de F en los polímeros también tiene sus inconvenientes. Si el grado de fluorización es alto, el control de la polimerización puede ser crítico (36). Si los polímeros están constituidos por largas cadenas laterales fluoradas, sus T_g serán altas dificultando su adhesión y solubilidad (97). Además, la disminución de la absorción de agua va acompañada de un descenso de la permeabilidad al vapor de agua (79).

Considerando las múltiples ventajas proporcionadas por la presencia de átomos de flúor en macromoléculas de siloxanos, ha sido seleccionado en el presente estudio, un *antigraffiti* fluorado (preparado a base de polisiloxano orgánico-funcional y agua, de acuerdo con la ficha de datos de seguridad del fabricante (Degussa)), comercialmente disponible bajo el nombre de Protectosil Antigraffiti ®, referido de ahora en adelante como Protectosil.

1.3.2.4.2. Ormosil

Los estudios de Ebelman y Graham a principios de 1800 (103), acerca de la preparación de gel de sílice a través de la hidrólisis de tetraetil ortosilicato (TEOS) ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) en medio ácido, ha resultado en la producción de materiales vítreos de formas variadas (fibras ópticas, lentes, etc.) a bajas temperaturas.

Durante los años 70 McCarthy, G. J. *et al.* (104), reconocieron el potencial del proceso sol-gel para alcanzar un elevado nivel de homogeneidad, sintetizando un gran número de composiciones cerámicas, con la participación de Al, Si, Ti, Zn, etc., que no podían producirse con la tecnología tradicional. Los trabajos pioneros del grupo de Iler R.K. (105) en la química de la sílice, condujeron al desarrollo comercial de los polvos de sílice coloidal (106), que permiten la producción de una gran variedad de compuestos de morfologías y tamaños de partícula controlados.

La introducción en la década de los 80 **(107)** de varios grupos orgánicos funcionales en los alcóxidos inorgánicos (incorporación de polímeros orgánicos en la propia red inorgánica), ha conducido a la formación de una nueva clase de compuestos **(108)**. Estos materiales híbridos, conocidos como Ormosiles (*organically modified silicate*), Ceramers, Polycerams o Nanocomposites **(109)** ofrecen la posibilidad de combinar las deseables propiedades de polímeros orgánicos (resistencia, funcionalización y simplificación del proceso de obtención), con las de los sólidos inorgánicos (dureza, estabilidad química y térmica, transparencia) y las de las siliconas (elasticidad, modulación de la energía superficial y permeabilidad gaseosa) **(110)** creando materiales poliméricos compuestos, con alta funcionalidad **(111)** y alta posibilidad de conformación **(112)**.

La característica más importante de estos materiales híbridos es la homogeneidad. Las moléculas orgánicas deben estar lo más dispersas posibles en todo el material, para conseguir una distribución homogénea a nivel molecular **(109)** (formación de enlaces químicos covalentes entre estos componentes y los inorgánicos).

Debido a propiedades tales como, resistencia química y estabilidad a la radiación UV, son múltiples sus campos de aplicación: automoción, recubrimientos para plásticos **(110)**, biocidas (la elección de los precursores, permite la incorporación de compuestos orgánicos bioactivos, como fungicidas o repelentes, confiriendo al material propiedades biológicas muy interesantes) **(113)**, *antigraffiti* (debido a la presencia de grupos no polares, Si-CH₃, estos noveles materiales híbridos exhiben una superficie anti-adhesiva) **(110)**, etc. Los Ormosiles desarrollados para la protección de materiales de construcción expuestos a agentes de deterioro, naturales y antropogénicos, también se caracterizan por su alta transparencia, que no altera el color original del material **(114)**.

Las reacciones involucradas en la síntesis de estos materiales híbridos son las mismas que rigen el proceso sol-gel para la obtención de materiales inorgánicos puros. Es necesaria la presencia de un polímero orgánico cuyas terminaciones sean grupos silanoles, que le permitan reaccionar no sólo con los alcóxidos de silicio hidrolizados (grupos Si-OH), sino también con los grupos hidroxilo de otros alcóxidos (de titanio, aluminio, zirconio, etc. **(109, 115, 116)**).

Para la obtención de materiales híbridos a base de TEOS (el alcóxido más utilizado, ya que posee una velocidad de hidrólisis que puede ser controlada, a la vez que permite su copolimerización con otros alcóxidos alquil substituidos de silicio) y PDMS, el primer mecanismo propuesto por Wilkes y colaboradores (**117**) consideraba la reacción de hidrólisis del TEOS y las de policondensación del TEOS hidrolizado con el PDMS. Más tarde Iwamoto, T. *et al.* (**118**), propusieron un nuevo mecanismo en el que además de dichas reacciones se consideraba la formación de tetrámeros cíclicos, así como la rotura de las moléculas de PDMS en fragmentos más cortos. Este mecanismo estaba de acuerdo con lo presentado años antes por Glaser, R. H. y Wilkes, G.L. (**111**): formación de tetrámeros cíclicos (octametil ciclotetrasiloxano) a partir de moléculas de PDMS en un medio catalizado por ácidos.

En resumen, el esquema de reacción es el siguiente (**109**):

Hidrólisis:



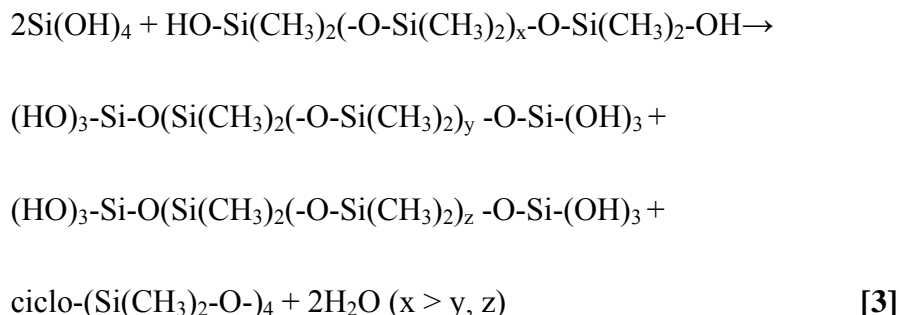
Donde OEt es el grupo etóxido que proporciona etanol (EtOH), una vez hidrolizado

Policondensación:

Autocondensación del TEOS:



Copolimerización del TEOS con el PDMS (reacción no ajustada) :



La reacción de copolimerización tiene lugar entre los hidroxilos libres (silanoles) de las estructuras autocondensadas del TEOS y los grupos hidroxilo de final de cadena del PDMS (como precursores orgánicos se utilizan polímeros solubles funcionarizados, con grupos hidroxilo terminales). A su vez se observa que las cadenas de PDMS pueden romperse dando lugar a cadenas más cortas y a tetrámeros ciclos de polisiloxano (la presencia de la estructuras cíclicas de PDMS puede verse alterada por el medio de reacción) (109). La competición entre la hidrólisis y condensación afecta a las características estructurales, composicionales, y ópticas de las películas formadas (116). El modelo propuesto anteriormente considera solamente la reacción de hidrólisis del TEOS, si bien es cierto que otras reacciones son posibles, como por ejemplo la formación de puentes de hidrógeno (dada la elevada acidez del medio, esta reacción se ve minimizada) (109).

La incorporación de otro alcóxido, derivado de Si o de otros elementos (Zr, Ti...) de fórmula $M-(OR)_n$ ($M = Si, Ti, Zr, \text{ etc.}, OR = \text{grupo alcóxido } (-OCH_3, -OCH_2CH_3, \text{ u otro grupo funcional})$ y n es la valencia del metal (IV)) en el sistema TEOS-PDMS, no debe, en principio, alterar las reacciones anteriores [1] y [2]. Este alcóxido también se hidrolizará, se formarán grupos $M-OH$, que se autocondensarán formando estructuras con enlaces $M-O-M$ (+ agua), a la vez que podrán policondensarse, tanto con el TEOS (hidrolizado) como con el PDMS, dando lugar a la formación de enlaces $M-O-Si$ (109).

El empleo de ZrO_2 , en lugar de los más comunes precursores alcóxidos de Ti y Si, incrementa el índice de refracción de las películas (119), además es bien sabido, que los vidrios que contienen ZrO_2 tienen una excelente estabilidad química y mecánica (120).

Las reacciones de hidrólisis y condensación de los diversos co-reactivos, dan lugar a un sol (dispersión de partículas coloidales de diámetro entre 1-100 nm en un líquido (108)) que incrementa su viscosidad hasta dar lugar a un gel formado por una red de partículas de sílice unidas químicamente a cadenas de PDMS, alcohol y agua. Aunque el agua y los alcoholes son exudados del gel durante la policondensación, una gran parte de estos compuestos permanecen retenidos en los poros abiertos y cerrados

del gel húmedo. Durante la posterior etapa de secado se irán eliminando, el etanol y el agua físicamente adsorbida en la superficie a temperatura ambiente y los grupos hidroxilos a través de calentamiento (121).

A medida que se van evaporando las fracciones líquidas, de alcohol y agua, el gel se va endureciendo hasta formar un sólido homogéneo cuyas propiedades, tanto estructurales como físico-químicas, pueden diseñarse variando los reactivos, sus relaciones moleculares y los parámetros físicos y químicos de las reacciones que dan lugar al material.

Un tratamiento híbrido ternario, de dos formadores de red (propóxido de Zr y metil trietoxisilano, MTES) y una cadena polimérica (PDMS), sintetizado en el Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC) mediante el método desarrollado por Oteo, J.L. *et al.* (122), es el segundo de los tratamientos *antigraffiti*, objeto de este estudio.

1.4. Graffiti: Un nuevo reto

1.4.1. Generalidades

El término *graffiti* (la forma singular *graffito*, procede de la italiana *graffio* (rayar) (123) y de la latina *graphire* (escribir)) fue acuñado por los romanos, que ya “decoraban” las paredes de los sitios públicos con sus profecías y protestas (catacumbas, ruinas de Pompeya, etc.) (124). El Diccionario Panhispánico de Dudas de la Real Academia Española de la lengua, señala que la forma más correcta, desde el punto de vista etimológico es grafito, si bien el uso frecuente del plural italiano *graffiti* ha dado lugar a que en español se emplee la adaptación grafiti con sentido singular, válida, debida a su extensión, siendo su plural grafitos (cuando el texto ha sido pintado, y no realizado mediante incisión, puede sustituirse el extranjerismo por la voz española pintada). Sin embargo, los propios *graffiteros*, casi la totalidad de las referencias editoriales, medios de comunicación, páginas *web*, y revistas especializadas utilizan la acepción italiana *graffiti* para referirse al grafito tanto como movimiento cultural y artístico como a las propias pintadas (124), por lo que a lo largo del presente trabajo el término adoptado tanto para la forma singular como plural, ha sido *graffiti*.

Desde la antigüedad hasta hoy se dan unos rasgos constantes: el soporte del *graffiti* es siempre ajeno y los autores, a pesar de la firma, son anónimos (125). En la actualidad se amplía su significado, al entender como *graffiti*, las pinturas realizadas con *spray* o aerosoles, tintes, rotuladores, bolígrafos, ceras, lápiz de labios, tizas, las etiquetas adhesivas, póster, arañazos (126), o más recientemente ácido sobre cristal. En definitiva, engloba a todo aquello que desfigura visualmente y puede causar daño físico (126), a casi cualquier tipo de superficie, especialmente a las porosas.

En la década de los 70 en el metro de Nueva York se inicia esta “moda”, que comienza a extenderse por el resto del mundo, llegando rápidamente a Europa. Las primeras muestras en España se sitúan alrededor del año 1985 en ciudades como Madrid y Barcelona, desde las que se extienden al resto de la península (127).

Alrededor de las dos últimas décadas el *graffiti* se ha convertido en un problema particularmente en las grandes aglomeraciones (128), no sólo estético sino económico y no sólo por los costes relativos a su limpieza, sino porque también devalúa las propiedades afectadas (129). Nada queda excluido de estos dudosos trabajos de arte, se encuentran *graffiti* en edificios públicos, colegios, estaciones de tren, ayuntamientos, metro, autobuses, señales de tráfico, cabinas de teléfono, etc., e incluso en monumentos históricos (Figura 1.3.), donde el efecto puede ser catastrófico (130).

En Alemania más de 500 millones de euros al año se destinan a solucionar este problema (131) (sólo en Berlín, aproximadamente 20000 botes de *spray* son utilizados cada día para realizar *graffiti*) (132). Las líneas férreas de este país se gastan centenas de millones de euros al año, las de Holanda también varios millones de euros (limpieza de 150 m² al día en 2001). En Londres el coste de la eliminación de los *graffiti* en el 2002 superó los 140 millones de euro (131) y en Madrid se destinan cada año 6 millones de euros para limpiar un millón y medio de metros cuadrados de las vías públicas (133).

Dado el alto impacto económico y social, sorprende la poca investigación realizada en esta área. Dos recientes normas de recubrimientos *antigraffiti* de la ASTM (134,135), evalúan su resistencia a diversos agentes y procedimientos de limpieza, sin

embargo en Europa no existe una definición exacta, aceptada por distintos grupos de interés, sobre este tema.

En abril de 2005 se celebró en Berlín el primer Congreso Internacional *Antigraffiti*, para combatirlos desde un punto de vista legislativo. Un año más tarde, en septiembre de 2006, el Parlamento Europeo dio instrucciones a la Comisión Europea, para crear políticas de prevención y eliminación de la suciedad, incluidos los *graffiti*, etc. en las ciudades europeas (136). Ese mismo mes fue organizado por CISTeC en Roma el *Italian National Workshop, "Graffiti & Antigraffiti"*, dentro del proyecto Graffitiage, cofinanciado por la Comisión europea dentro del sexto programa marco ("Development of a new antigraffiti system, based on traditional concepts, preventing damage of architectural heritage concepts". Agosto de 2005 – Julio 2008) (137).

Recientemente (octubre de 2008), el ayuntamiento de Madrid, ha aprobado una normativa municipal que supondrá un aumento en la cuantía de las multas a los *graffiteros*, de los actuales 60-90 euros, hasta los 300-3000 euros (600 a 6000 euros en caso de reincidencia) (138) (en los años 2006 y 2007 las sanciones impuestas por el Ayuntamiento de la capital, sólo supusieron un importe total de multas de 3422 euros (139)). Campañas de concienciación o educación en colegios (140), programas de servicios comunitarios, patrullas vecinales, o la mejora de la iluminación y/o la instalación de barreras físicas, como vallas decorativas, circuitos de televisión, etc., son otras de las medidas disuasorias adoptadas (126,141).

1.4.2. Limpieza de los graffiti

La limpieza de los *graffiti* debe hacerse lo más rápido posible para no incentivar futuros ataques (no siempre es posible cuando estos se realizan por la noche) y para que las pinturas no se entrecrucen o combinen químicamente con la contaminación atmosférica dificultando su limpieza (126). Para la mayor parte de las pinturas que permanecen durante semanas o meses en las superficies de los materiales, su proceso de endurecimiento estará completado o bien avanzado, por tanto su solubilidad se verá reducida proporcionalmente y será más difícil de eliminar (141).

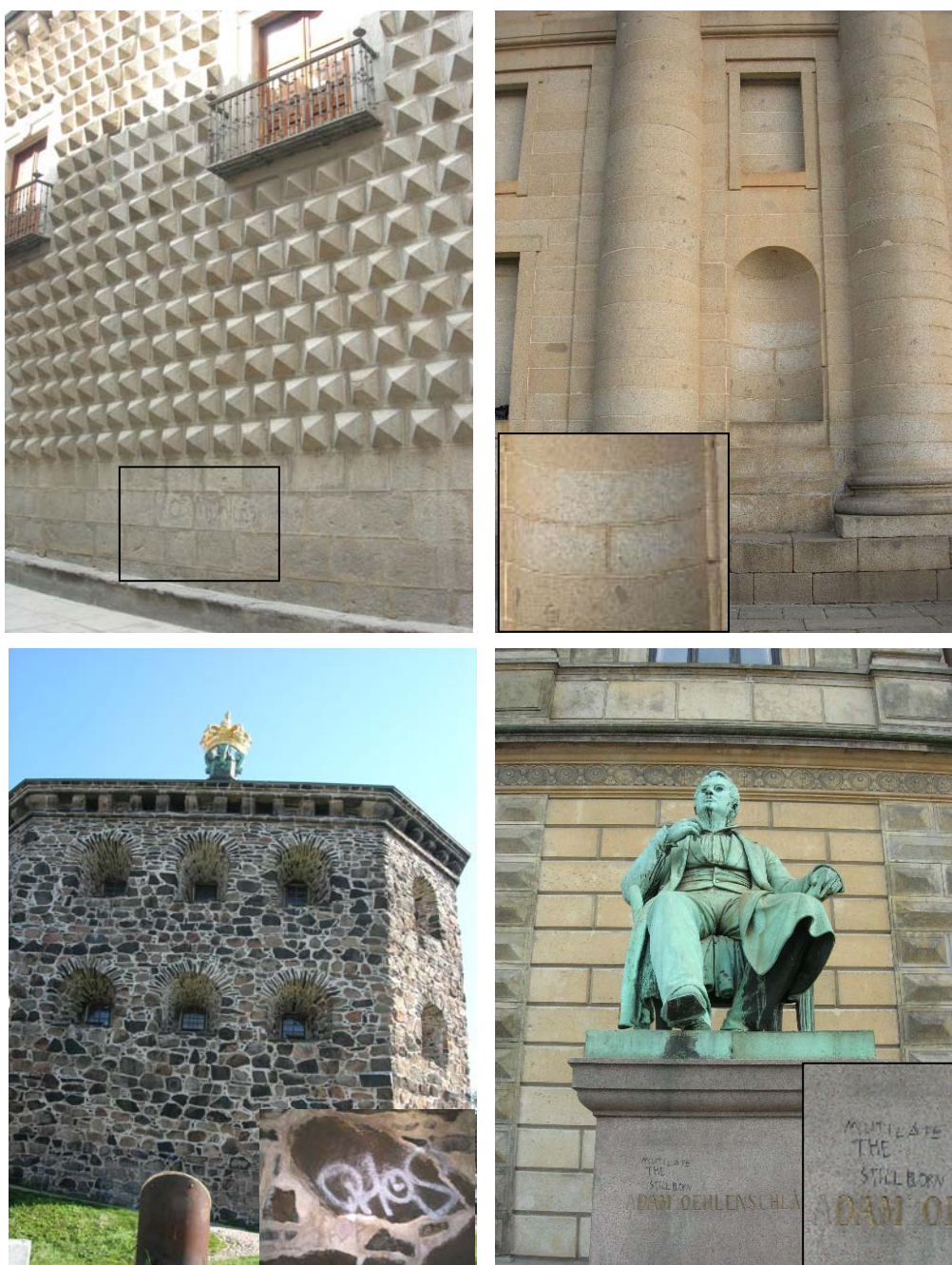


Figura 1.3.- Graffiti en edificios y monumentos históricos de algunas ciudades europeas. De izquierda a derecha y de arriba a abajo: Casa de los picos, Segovia (s.XV); Monasterio de El Escorial, (s. XVI), Skansen Kronan, Gotemburgo (s. XVII) y Teatro Real, Copenhagen (s.XIX)

Mientras que es relativamente fácil la eliminación de *graffiti* en plásticos, metales, tejas cerámicas, es muy difícil su completa eliminación en el hormigón o en la piedra natural (128). Cada problema requiere por tanto una solución, que representa un

importante desembolso económico. En la Tabla I.1., se recogen los principales tipos de *graffiti* y superficies afectadas.

Tabla I.1.- Tipo de graffiti y superficies afectadas (123)

Tipo	Superficie	Eliminación
<i>Spray</i>	Todo tipo de superficies (incluyendo muy rugosas), ampliamente utilizado en el “arte callejero”	Varía de acuerdo a la superficie. Muy difícil en superficies rugosas
Pinturas aplicadas con brocha	Todo tipo de superficies, uso limitado fundamentalmente en política y deportes, en localizaciones exteriores	Varía de acuerdo a la superficie. Muy difícil en superficies rugosas
Rotuladores:		
Permanentes (basados en disolventes)	Fundamentalmente superficies lisas/semilisas, muy usado en el “arte callejero”	Bastante fácil en superficies no permeables/no porosas, moderada/difícil en superficies permeables/ porosas
No-permanentes (en base agua)	Superficies lisas/semilisas, poco usado	Fácil en la mayor parte de las superficies
Bolígrafos	Superficies lisas, fundamentalmente a pequeña escala	Fácil en superficies no permeables/no porosas, moderada/difícil en superficies porosas/permeables
Lápiz de labios/ceras	Normalmente en superficies lisas, poco usado	Moderada/difícil en superficies porosas/permeables
Tizas	Varias superficies, poco usado	Fácil
Lápices	Superficies lisas, poco usado	Normalmente fácil
Cuchillos (u otro elementos cortantes)	Todo tipo de superficies/texturas, principalmente blandas, <i>graffiti</i> a pequeña escala	Difícil, la superficie puede requerir un relleno o un re-acabado
Pegatinas	Superficies lisas, incidencia variable, a menudo con contenido político o social	Fácil (superficies duras), moderado/difícil (en blandas, por ejemplo plásticos)

La habilidad para identificar el material con el que éste se ha realizado, es un paso importante para lograr su exitosa eliminación. Numerosas clases de pinturas en *spray* (poliuretanos, lacas y esmaltes), pinturas aplicadas con brochas (aceites y resinas sintéticas: vinílicas, acrílicas, acetatos, metacrilatos, o alcídicas) además de rotuladores permanentes, son los materiales más utilizados para su realización **(141)**.

Estos (aerosoles y rotuladores) se componen de pigmentos (o tintes) que proporcionan el color, resinas sintéticas que mantienen los pigmentos unidos a los sustratos y disolventes que permiten a la mezcla pigmento/resina fluir (cuanto mayor es su contenido, mayor es la tasa de flujo y por tanto mayor es su habilidad para penetrar en los poros del material), cuya identificación permite determinar la clase de disolvente a emplear en su limpieza **(94,141)**.

Los pigmentos suelen ser fundamentalmente compuestos inorgánicos (óxido de hierro (rojo), negro de carbón, dióxido de titanio (blanco), aluminio (plata), etc.). Las resinas pueden ser termoplásticas (acrílicas, esteres, PDMS) cuyo secado físico permite redisolverse con disolventes adecuados, y termoestables (resinas alcídicas) que se curan químicamente o entrecruzan. En relación a los disolventes, la acetona es el más empleado, sólo o en combinación de alcoholes (iso-butil), aromáticos (tolueno, xileno) o ésteres **(94)**.

Los dos principales componentes de las pinturas, pigmentos y resinas, pueden, bien permanecer en la superficie del material, o penetrar a distintas profundidades, dependiendo de numerosos factores que incluyen la tensión superficial del sustrato y la viscosidad del disolvente. Por tanto, incluso la eliminación de los pigmentos o la resina puede dejar residuos en la superficie del material o en su interior. Las manchas residuales son particularmente difíciles de eliminar (incluso más que los *graffiti* originales **(129)**). En estos casos es preferible, si no es posible eliminar completamente las trazas de *graffiti* sin dañar el sustrato, no intervenir. Con el tiempo las pintadas son menos visibles porque los tintes se van apagando **(141)**.

A menudo, las pinturas en *spray* y los rotuladores dañan seriamente las superficies de una forma irreparable, porque en el estado actual de la tecnología, no hay

disponibles eficientes métodos de limpieza que no deterioren los substratos (92). Es particularmente difícil su eliminación, sin dañar el substrato, cuando el medio de escritura penetra en el material de construcción (129,142), siendo especialmente sensibles, las superficies históricas (126).

Los actuales métodos de limpieza se basan en dos conceptos (91):

- Limpieza química con el uso de productos específicos que eliminan selectivamente la capa superficial que ha sido dañada. La agresiva limpieza de la superficie elimina tratamientos protectores anteriores y capas superficiales de formación natural (por ejemplo, oxalato cálcico) que protegen a la roca de la contaminación ambiental.
- Limpieza física y mecánica con máquinas industriales (pistolas de aire o de agua, fresadoras, etc.), o cúter, ultrasonidos, suaves cepillos para eliminar las tizas, y borradores en el caso de los lápices (141).

1.4.2.1. Limpieza química

De los distintos sistemas de limpieza empleados, los productos químicos aplicados en forma de cataplasmas (con agua, con o sin detergente, con disolventes orgánicos, con álcalis) y geles, neutralizados y aclarados posteriormente, son los más eficaces (19, 141). Los productos químicos en general son considerados como el método menos dañino, más efectivo y económico, en la limpieza de *graffiti* (19), si bien en ocasiones presentan algunos inconvenientes. Por ejemplo, los detergentes pueden empujar las manchas de *graffiti* hacia el interior del material, o bien causar su propia mancha, acelerar el deterioro de los materiales (incluso con un lavado a alta presión el material puede retener los detergentes) (19), dañar materiales adyacentes (como trabajos en metal) (126). Además son productos potencialmente tóxicos, que provocan a menudo la irritación de la piel, ojos y membranas mucosas (143,144).

En materiales históricos la limpieza debe empezar siempre con el método menos agresivo posible. En algunos casos (*graffiti* frescos, de 1 o 2 días) esto representa el

lavado con agua a baja presión de pintadas realizadas con rotuladores en base agua (la mayor parte no son solubles en agua), con o sin detergentes neutros o no iónicos. Cualquier detergente debe probarse con anterioridad y usarse con cuidado, ya que la mayor parte no son neutros y contienen sustancias que pueden dejar residuos indeseados. Normalmente el agua y el detergente deben mezclarse con un material absorbente y aplicarse en forma de cataplasma. El amoníaco también puede ser efectivo con *graffiti* frescos (**141**).

Muchos *graffiti* se pueden eliminar sin dañar las superficies con decapantes u otros productos químicos que contienen disolventes orgánicos. Normalmente estos últimos deben utilizarse en cataplasmas para impedir que los disolventes penetren en el sustrato, lo decoloren y/o manchen de forma permanente. Un gran número de estos limpiadores se manufacturan como geles o pastas que se pegan a las superficies, algunos incluyen en su formulación papel reforzado con fibras que retrasa la evaporación y facilita la limpieza del *graffiti* y del propio producto empleado. La ventaja de los disolventes orgánicos es que se evaporan completamente, no dejando residuos en el material de construcción (**141**), sin embargo como se ha señalado anteriormente pueden provocar severos problemas de salud (**141,143,144**).

Los compuestos alcalinos pueden emplearse para eliminar algunos aceites, grasas, y ceras, en materiales de construcción no sensibles a los álcalis. Al igual que los disolventes orgánicos, estos compuestos deben usarse en conjunción con una cataplasma y su empleo debe ir siempre seguido de una limpieza con ácido débil aclarado con agua, para neutralizar o eliminar todos los residuos. Bases fuertes (pH=13-14), como por ejemplo productos basados en hidróxido de sodio, no deben usarse generalmente porque pueden causar eflorescencias y manchar las superficies, si no se neutralizan adecuadamente (por ejemplo, el hidróxido de potasio puede reaccionar con compuestos de hierro, creando manchas negras y marrones muy difíciles de eliminar). Aunque los compuestos alcalinos son a menudo inefectivos con las modernas formulaciones de las pinturas en *spray*, pueden funcionar bien en la eliminación de *graffiti* multicapa (**141**).

Lejías basadas en álcalis, como hipoclorito cálcico, pueden ser en ocasiones efectivas en cataplasmas para decolorar ciertos tintes que no pueden ser eliminados con otros medios **(141)**.

Esta operación se puede considerar una auténtica restauración, cuyo éxito dependerá no sólo del producto limpiador utilizado y del método con el que se aplica, sino también del tipo de pintura (*spray*, rotulador, etc., disolvente con el que ha sido formulada, tipo de resina, las termoplásticas son más fáciles de limpiar que las termoestables, y de la intensidad del color, de acuerdo a Segalini, S. *et al.* **(94)**, el color rojo es más difícil de eliminar, que el negro y verde), además de la naturaleza de la piedra (textura, superficies lisas más fáciles de limpiar que las rugosas, y composición).

En relación a este último aspecto, los materiales de construcción pueden reaccionar adversamente en contacto con los agentes limpiadores. Se clasifican en sensibles a los ácidos, no sensibles a los ácidos, o sensibles a los álcalis **(141)**:

Al primer grupo pertenecen los materiales carbonatados (caliza, mármol, travertino, etc.), la mayor parte de las superficies pulidas, terracota y ladrillos vidriados, que en contacto con los ácidos se pueden destruir o incluso dañar. Sin embargo generalmente la limpieza con compuestos ácidos no es efectiva, ni debe usarse para este propósito. (El granito o los ladrillos no vidriados, no son sensibles a los ácidos).

Los materiales afectados por las bases (algunos granitos, muchos tipos de areniscas) pueden contener compuestos de hierro solubles, que al reaccionar con estas y con el agua, causan manchas severas. Las superficies pulidas y vidriadas tienden a ser dañadas no sólo por los ácidos, sino también por los álcalis.

1.4.2.2. Limpieza mecánica

Los métodos mecánicos que incluyen la limpieza con polvos abrasivos (arena de sílice, óxido de aluminio, cáscara de nuez molida, bicarbonato sódico, etc.) secos o húmedos, agua a alta presión, limpieza con vapor, etc. **(141,142)** se basan en su mayor

parte en la posibilidad de erosionar de diferentes formas la capa que contienen la suciedad y/o *graffiti*, hasta su completa eliminación.

Están contraindicados para materiales poco cohesivos o para la eliminación de *graffiti* en materiales de construcción de monumentos o edificios históricos (algunos de estos pueden ser dañados fácilmente incluso a bajas o moderadas presiones, 100-400 psi), sin embargo bajo circunstancias muy controladas, un mínimo método abrasivo puede ser apropiado para eliminar las capas de pintura más externas que no están en contacto con la superficie del material de construcción (bajas presiones de 35-40 psi con finos abrasivos) (19,141,145). También se utilizan excepcionalmente, aunque no es estrictamente un método abrasivo, cuchillas para eliminar pintura en *spray* o rotuladores en granitos pulidos (141). La habilidad del operador y su sensibilidad son esenciales para una limpieza cuidadosa, especialmente en elementos del Patrimonio Histórico (126).

Normalmente, no es posible eliminar el *graffiti* que ha penetrado profundamente mediante técnicas abrasivas sin eliminar una cantidad inaceptable de sustrato (19). En el caso de la limpieza con agua es necesario limitar su cantidad, para evitar su potencial daño a través de los ciclos de hielo-deshielo. El bicarbonato sódico puede penetrar en el interior del material y contribuir a su futuro deterioro, además forma con el agua una pasta difícil de aclarar (142).

En resumen, los métodos de limpieza tradicionales basados en agentes químicos, chorros de fluidos, polvos abrasivos o escalpelo, pueden provocar serios daños a los sustratos (128), especialmente cuando los *graffiti* penetran en los poros y en las grietas de la superficie absorbente, pudiendo no ser posible eliminar las sombras del ataque del *graffiti*, sin dañar excesivamente la fábrica original (126).

1.4.2.3. Limpieza láser

El uso del láser para la limpieza de *graffiti*, ha sido visto como una posible alternativa a los solventes o a los métodos de limpieza mecánica (128,130,146,147), que pueden causar daños a la piedra o la patina natural, en pequeñas piezas, debido a su

elevado coste, tiempo empleado, y a la necesidad de entrenamiento especial de los operarios.

Ocasionalmente se han observado cambios de coloración tras la irradiación (cambio en el estado de los óxidos presentes) (130,147), desarrollo de grietas en zonas interfaciales (entre agregados y pasta cementante), debido a los diferentes coeficientes de expansión térmica (128), o un efecto parcheado en la superficie, porque el área donde se efectúa la limpieza aparece más clara que el entorno al proteger el *graffiti* de la contaminación atmosférica (147). Es una técnica poco efectiva en zonas porosas (la pintura penetra más) donde es necesario en algunos casos el empleo de disolventes (130). Sin embargo se trata de una herramienta limpia, altamente controlable, que en ciertas situaciones, puede ser una importante alternativa o sumarse a las técnicas de limpieza convencionales (130).

El desarrollo continuo de nuevos tipos de tintas, conduce al desarrollo de no sólo nuevos métodos de limpieza, sino también de nuevas técnicas de limpieza láser (147).

En cualquier caso, antes de eliminar los *graffiti*, con este u otros procedimientos, es necesario realizar pruebas en las superficies afectadas, en una área más o menos escondida, que sea representativa de la superficie a limpiar (141,148).

1.4.3. Antigraffiti

Teniendo en cuenta que la eliminación de las pintadas comporta inevitablemente una alteración de las características de las superficies, se ha afianzado la convicción de que la prevención sea una buena opción, considerando además que en el campo de la conservación del Patrimonio Cultural los recursos son limitados, tanto técnicos como económicos, y se han empezado a proteger grandes superficies bajo riesgo con materiales *antigraffiti* (los *antigraffiti* más los productos limpiadores deben mantener costes ventajosos en relación a los métodos de limpieza empleados en las superficies desprotegidas (149)). Se trata de productos que constituyen una barrera protectora ante ataques vandálicos y facilitan la eliminación de *graffiti* de forma sencilla mediante la creación de superficies de baja energía, que convierten a las superficies en hidro y

oleofóbicas **(100)** (generalmente, los *graffiti* aplicados sobre estas barreras protectoras, se eliminan con agua a baja presión y con detergente, o con disolventes **(141)**).

La fuerza de adherencia entre la pintura y el material de construcción se debe a diversos factores, pero fundamentalmente a la diferencia de tensiones superficiales existentes entre ambos. Los tratamientos superficiales protectores buscan igualar esas tensiones y al poseer una menor energía superficial que el resto de materiales de construcción, garantizan su unión. Las pinturas cuya tensión superficial es también baja, en cambio no se adhieren, no se generan enlaces fuertes (iónicos, covalentes o metálicos) sino débiles (Van der Waals y puentes de hidrógeno), que se eliminan fácilmente. Las fuerzas de Van der Waals, debido a la carga polar que poseen, presentan un altísimo valor de fuerza de atracción electrostática, que atrae el polvo y demás componentes que se encuentran en la atmósfera, produciéndose un rápido ensuciamiento de las superficies, si bien la mínima fuerza de enlace permiten que éstas se limpien con gran facilidad **(150)**.

Además de la energía superficial, la rugosidad, es uno de los factores cruciales que afectan a las propiedades anti-adhesivas de los materiales protectores **(3)**.

Las primeras investigaciones de la naturaleza y el comportamiento de tratamientos *antigraffiti* aparecen en la década de los 60 y 70, con el auge de los *graffiti* en ciudades como Nueva York o Filadelfia, si bien la documentación de este periodo es escasa. Uno de los primeros ejemplos documentados (informe de 1971 del *Federal Hall National Memorial* de la ciudad de Nueva York) **(72)**, hace referencia al empleo de Hydron 300 (un recubrimiento acrílico) en vehículos del transporte público.

Durante años los *antigraffiti* han estado basados en dos conceptos o propiedades básicas, el sellado de la porosidad de la superficie a proteger y los sistemas reversibles. Estas características aportadas en ocasiones por tratamientos basados en ceras o micro ceras y poliuretanos, han mantenido medianamente alejados a los *graffiteros* de las superficies protegidas **(151)**.

Pero estos *antigraffiti* convencionales, ya conocidos en el mercado, no acaban de solucionar con éxito el problema al presentar algunos inconvenientes en sus prestaciones finales y su durabilidad en el tiempo. Por ejemplo, los basados en ceras o micro ceras se deterioran en pocos años al estar expuestos a la radiación UV, se ennegrecen en las ciudades fruto de la adhesión de los contaminantes, siendo necesaria su reaplicación después de cada limpieza de *graffiti*, pudiendo en ocasiones, provocar importantes descensos de permeabilidad (**145,151,152**) (Tabla I.2.).

Los poliuretanos cambian de forma importante el aspecto de las superficies tratadas, las sellan (no son transpirables) provocando su deterioro acelerado (problemas de humedad y condensaciones, en el reverso de la superficies tratadas), que conduce a futuras reparaciones costosas. Además contienen disolventes, por lo que se desaconseja su uso en muchas ocasiones o ambientes (**19,94,151,152**) (Tabla I.2.).

La continua puesta en el mercado de formulaciones *antigraffiti* o la reformulación de las existentes (**72**), son pruebas de la gran difusión de las prácticas de prevención del vandalismo gráfico, además de indicar la insatisfacción con respecto a las prestaciones de los productos disponibles.

Tabla I.2.- Principales ventajas y desventajas de antigraffiti basados en poliuretanos y ceras (152)

	PU	ceras
ventajas	- permanente (>10 ciclos de limpieza) - buen efecto <i>antigraffiti</i>	- barato - fácil de aplicar - fácil limpieza
desventajas	- visible - impermeable al vapor de agua - aplicación complicada - basados en disolventes	- a veces visible después de la limpieza y reaplicación - impermeable al vapor de agua después de la reaplicación - no permanente

El principal esfuerzo dentro de este campo se centra fundamentalmente, en descubrir sistemas con muy baja energía superficial (fluorados, siliconas, etc.) que

garanticen la fácil eliminación del *graffiti*. También ha recibido especial atención, el desarrollo de recubrimientos que puedan resistir los rigurosos procedimientos y los agresivos agentes de limpieza, o sistemas con una capa superior sacrificable **(131)**. Además, se persigue el desarrollo de tratamientos con una tecnología respetuosa con el medio ambiente, que no sean tóxicos, ni peligrosos, durante la manufactura y la aplicación (como los sistemas en base agua) y si biodegradables **(149,153)**.

La mayor parte de los tratamientos *antigraffiti* son transparentes (los empleados en la protección de edificios y monumentos históricos), pero también existen pigmentados **(141)**. Están disponibles en una gran variedad de formulaciones: polímeros acrílicos, silanos o poliuretanos fluorados (las interesantes propiedades de los átomos de F, baja energía superficial y estabilidad del enlace C-F, han sido aprovechadas para el desarrollo de novedosos sistemas *antigraffiti* **(131)**), emulsiones acrílicas, siliconas y silanos en base agua o disolvente, copolímeros acrílicos-siliconas, ceras, polisacáridos sacrificables, etc. **(72,129,132,151,154)**. Sin embargo no son la panacea, algunos simplemente no funcionan y otros pueden causar cambios físicos o estéticos o dañar a los materiales de construcción **(141)**.

Uno de los principales problemas que plantean los tratamientos basados en siliconas o los de naturaleza fluorada, es la posibilidad de reaplicación, dado que su baja energía superficial dificulta la adhesión de una segunda capa. Además, la eliminación de los *graffiti* con disolventes puede afectar a los propios tratamientos, manifestándose en la pérdida de brillo o de sus propiedades *antigraffiti*. Actualmente la única solución posible en estos casos, es la eliminación del *antigraffiti* original (trabajo laborioso) y la aplicación de uno nuevo **(131)**.

Paradójicamente la mayor disponibilidad de productos *antigraffiti* añade mayor incertidumbre al usuario. La multitud de tratamientos y las técnicas que hay en el mercado convierten la elección del sistema protector en difícil. Sus propiedades son más o menos aleatorias, porque no están diseñados en función de los sustratos sobre los que han de ser aplicados. Teniendo en cuenta además, que muchos de estos productos no contienen información técnica, ni relativa a su formulación, y que no existe una normativa que defina los parámetros para una adecuada selección en cada situación, el

empleo de protectores *antigraffiti* queda en manos de valoraciones totalmente subjetivas, no muy diferentes de las realizadas en la selección de otros tratamientos superficiales (apartado 1.3.1.) (72,141). Las empresas de limpieza por ejemplo, seleccionan los productos en base a su propia experiencia, siguiendo las indicaciones de las hojas técnicas que acompañan a los productos.

1.4.3.1. Clasificación de *antigraffiti*

La protección *antigraffiti* consiste en varios componentes (a veces los tratamientos contienen uno sólo disuelto), que cubren o penetran en las superficies de los materiales de construcción, pudiéndose clasificar en sacrificables, semi-permanentes y permanentes (155).

Al primer grupo pertenecen aquellos *antigraffiti* que una vez aplicados sobre la superficie a proteger, se eliminan al mismo tiempo que el *graffiti* (ceras, acrílicos, polisacáridos (47,94,154)), siendo necesaria una posterior reaplicación del tratamiento (agua caliente a baja presión es generalmente suficiente para eliminar el *graffiti* y *antigraffiti* (94)). La agresión a la piedra es menor que en ausencia de protector, pero a la larga y debido a su constante aplicación y eliminación, el daño puede llegar a ser importante. A primera vista parecen sistemas baratos, pero los costes de reaplicación después de cada limpieza deben ser considerados. En determinadas situaciones este tipo de tratamientos de naturaleza temporal puede ser la única solución para combatir los *graffiti* (19).

Los semi-permanentes, ofrecen una solución temporal. Se basan en poliésteres, acrílicos o epoxi que pueden aplicarse en múltiples capas (156), o son el resultado de la combinación de un tratamiento permanente (por ejemplo, una imprimación acrílica en base agua) y una capa de sacrificio (emulsión de polietileno, cera) (141). La eliminación a menudo requiere el uso de limpiadores químicos y en ocasiones, después de uno o dos ciclos de limpieza, se elimina la barrera *antigraffiti* (156).

Por ultimo, las tratamientos permanentes no se disuelven con los productos que eliminan las pinturas que los recubren, manteniendo su eficacia tras una serie de

episodios de limpieza, con la consiguiente disminución de costes de las sucesivas operaciones (más costosos inicialmente). La eliminación de los *graffiti* se efectúa generalmente con disolventes, equipos de alta presión o con métodos menos agresivos (agua, esponjas) (72,94). Pertenecen a este grupo, copolímeros acrílicos-siloxanos, poliuretanos, PVF (polivinilidenos fluorados), siliconas, etc. (92,94).

En la Tabla I.3., se recogen, en líneas generales, las principales características de los tres tipos de productos *antigraffiti*, sus ventajas e inconvenientes.

1.4.3.2. Factores de los que depende la protección *antigraffiti*

Como se ha señalado anteriormente, la producción de este tipo de tratamientos es bastante reciente, no existiendo información precisa sobre sus propiedades específicas, interacción con el medio ambiente (factores ambientales, contaminación) y efectividad. Si bien esta última está profundamente influenciada, entre otros factores, por:

- Las características físico-químicas de los polímeros.
- La naturaleza físico-químico de los materiales sobre los que se aplican: composición, porosidad y distribución del tamaño de poro. Estos dos últimos factores afectan fundamentalmente al comportamiento de estos productos protectores (si retienen la pintura, convierten la limpieza en ineficiente) (5,92).
- La forma de aplicación de los productos (brocha, capilaridad...).
- La profundidad que estos alcanzan dentro de la matriz porosa del material (1). Materiales más porosos tienden a hacer menos eficiente la protección *antigraffiti*, porque el material penetra en el sustrato impidiendo la formación de la barrera física contra las pintadas (5).
- El tipo de rotulador o pintura en *spray* con el que se realizan las pintadas.

Es necesario evaluar no sólo los beneficios sino los riesgos potenciales de los productos *antigraffiti*. Cualquiera que se utilice en un objeto con un significado histórico o cultural (72) debe ensayarse previamente, teniendo en cuenta que las pruebas necesarias realizadas en ambientes controlados pueden no ser tan precisas o confiables

como las llevadas a cabo en el exterior, donde actúan la climatología y la contaminación (141)).

Tabla I.3.- Ventajas y desventajas de los antigraffiti sacrificables, semi-permanentes y permanentes (adaptado de 155)

	Ventajas	Desventajas
Sacrificables	- Reversibles	- Limitada efectividad hasta cierto punto
	- Menos caro que los sistemas permanentes	- Necesita mantenimiento
	- Fácilmente aplicables	
	- Difícilmente visibles	
	- Algunos de ellos se pueden limpiar fácilmente con agua	
	- Buena permeabilidad al vapor de agua	
Semi-permanentes	- Dependiendo del sistema y de las superficies, la protección puede durar varios años	
	- Sistemas de una capa: menos caros que los sistemas permanentes	- Durabilidad hasta cierto punto
	- De dos capas: selección de la capa sacrificable es posible	- Mantenimiento apenas necesario
	- La penetración de los <i>antigraffiti</i> es más difícil	
Permanentes	- La permeabilidad al vapor de agua es posible	
	- Durables	- Irreversibles
	- Adherencia a muy distintas superficies	- No permeables al vapor de agua (los que sellan los poros, como PU)
	- Buena eliminación de los <i>graffiti</i>	- Sensible a la humedad del material
	- Permeable al vapor de agua (por ejemplo siloxanos)	- En caso de fuego, es posible el desarrollo de compuestos cianogénicos
		- Algunos sistemas amarillean

Resulta por tanto evidente el interés del estudio científico del problema, siendo esencial definir las características básicas que se deben considerar antes de seleccionar un producto *antigraffiti*, como son: a) la naturaleza físico-química de los substratos, b)

la naturaleza físico-química de los productos y c) las interacciones que se puedan establecer entre ambos. El conocimiento de estas últimas es substancial, en el desarrollo de nuevos productos de tratamiento.

1.4.4. Conclusiones

La eliminación satisfactoria de *graffiti* en superficies históricas, requiere del conocimiento de una gran variedad de métodos y materiales de limpieza disponibles, cada uno de los cuales debe evaluarse en su contexto particular. Así, aquel que funciona en un material de construcción puede no hacerlo en otro, o el que es efectivo en determinado caso puede no funcionar siempre, incluso si aparece en idéntica situación (por ejemplo, un factor como la temperatura puede ser crítico porque la mayoría de los tratamientos que eliminan las pinturas no funcionan a muy altas o muy bajas temperaturas). Más de un agente o técnica de limpieza puede usarse en un área si se han empleados diferentes medios para realizar el *graffiti* (por ejemplo, las formas se pintan con rotuladores y se colorean con *spray*) **(141)**.

Es importante, cuando la limpieza es aceptable, seleccionar el método más efectivo y menos dañino a partir del conocimiento de:

- La naturaleza y condición de los sustratos (superficies históricas son a menudo más blandas como resultado de los procesos de deterioro y consecuentemente son más fácilmente dañadas en el proceso de limpieza de los *graffiti*).
- La composición química del rotulador, aerosol, rotulador, tiza, etc. Si existe dificultad para identificar de forma precisa los constituyentes del *graffiti*, será necesario la realización de ensayos in situ.
- La determinación de la penetración de las pinturas. Arenisca, ladrillo, morteros, son materiales de construcción porosos y por tanto absorben más profundamente los *graffiti*, dificultando su limpieza **(19)**.

La limpieza efectiva de *graffiti* depende a menudo del método de la prueba y error, así como del conocimiento de los materiales de construcción, de la composición de los *graffiti* y de las técnicas de limpieza **(141)**.

BIBLIOGRAFÍA

1. Feilden, B.M. Conservation of Historic Building. Butterworth, Londres, 1982
2. Feilden, B.M. An Introduction to Conservation of Cultural Property. ICCROM, Roma, 1979
3. López-Arce, P., García-Guinea, J., Gracia, M, y Obis, J. Bricks in historical buildings of Toledo City: characterisation and restoration. *Materials Characterization*, vol. 50, 1 (2003), pp. 59-68
4. Myrin, M. Conservation of Gotland sandstone. Overview of present conditions. Evaluation of methods. Tesis doctoral. Universidad de Gotemburgo. Suecia, 2006
5. Venice Charter, International Charter for the conservation and restoration of monuments and sites, Venecia, 1964. http://www.icomos.org/docs/venice_charter.html
6. Nara Document, Nara Conference on Authenticity in Relation to the World Heritage Convention, Nara, 1994. http://www.international.icomos.org/naradoc_eng.htm
7. Cultrone, G., Sebastián, E. y Ortega Huertas, M. Durability of masonry systems: A laboratory study. *Construction and Building Materials*, vol 21 (1), 2007, pp. 40-51
8. Tsakalof, A., Manoudis, P., Karapanagiotis, I., Chrysoulakis, I. y Panayiotou, C. Assessment of synthetic polymeric coatings for the protection and preservation of stone monuments. *Journal of Cultural Heritage*, vol. 8, 1 (2007), pp. 69-72
9. Lisø, K.M., Kvande, T., Hygen, H.O., Thue, J.V. y Harstveit, K. A frost decay exposure index for porous, mineral building materials. *Building and Environment*, vol. 42, 10 (2007), pp. 3547-3555
10. Thomachot, C., Matsuoka, N., Kuchitsu, N. y Morii, M. Dilation of bricks submitted to frost action: field data and laboratory experiments. *Heritage, weathering and conservation*, vol. 1 (2006), pp. 507-512. Ed. Fort, Álvarez de Buergo, Gómez-Heras & Vázquez-Calvo. Taylor & Francis Group, Londres
11. Bravo A., H., Soto A., R., Sosa E., R., Sánchez A., P., Alarcón J., A.L., Kahl, J. y Ruíz B., J. Effect of acid rain on building material of the El Tajín archaeological zone in Veracruz, Mexico. *Environmental Pollution*, vol. 144, 2 (2006), pp. 655-660
12. Camuffo, D. Acid rain and deterioration of monuments: How old is the phenomenon? *Atmospheric Environment*, vol. 26 B, 2 (1992), pp. 241-247
13. Zedef, V., Kocak, K., Doyen, A. Ozsen, H. y Kecec, B. Effect of salt crystallization on stones of historical buildings and monuments, Konya, Central Turkey. *Building and Environment*, vol. 42, 3 (2007), pp. 1453-1457
14. Cardell, C., Benavente, D. y Rodríguez-Gordillo, J. Weathering of limestone building material by mixed sulfate solutions. Characterization of stone microstructure, reaction products and decay forms. *Materials Characterization*, vol 59, 10 (2008), pp. 1371-1385

15. Zornoza, E., Payá, J. y Garcés, P. Chloride-induced corrosion of steel embedded in mortars containing fly ash and spent cracking catalyst. *Corrosion Science*, vol. 50, 6 (2008), pp. 1567-1575
16. Pérez Monserrat, E. y Baltuille Martín, J.M. Las rocas en la construcción monumental: Su deterioro y técnicas de intervención. (1ª parte: deterioro). <http://www.litosonline.com/articles/54/ar5402s.shtml>
17. Cabrera, J.M. Conservación y restauración de la piedra. Material base. Reinterpretación de los factores de riesgo contaminación y patrimonio: punto de vista del restaurador. Cuadernos del Instituto Juan de Herrera de la Escuela de Arquitectura de Madrid, 2000
18. Striegel, M.F., Guin, E.B., Hallett, K., Sandoval, D., Swingle, R., Knox, K., Best, F. y Fornea, S. Air pollution, coatings, and cultural resources. *Progress in Organic Coatings*, vol. 48, 2-4 (2003), pp. 281-288
19. Stonecleaning, paint removal and graffiti treatment. The city of Edinburgh Council. Octubre 2003. http://download.edinburgh.gov.uk/DQ_Guidelines/Stonecleaning_etc.pdf
20. Cardiano, P., Ioppolo, S., De Stefano, C., Pettignano, A., Sergi, S. y Piraino, P. Study and characterization of the ancient bricks of monastery of "San Filippo di Fragalà" in Frazzanò (Sicily). *Analytica Chimica Acta*, vol. 519, 1 (2004), pp. 103-111
21. Vandiver, P.B. The role of materials research in ceramics and archaeology. *Annual Review of Materials Research*, vol. 31 (2001), pp. 373-385
22. Curar las heridas de la piedra. <http://www.arquitectura-tecnica.org/ARTCERCH584.htm>
23. Sharma, R.K., Saxena, V.K. y Tewari, S.K. Performance evaluation of preservative coatings on stone surface of heritage buildings having hygric state. 9th International Congress on Derioration and Conservation of Stone, Venecia, 19-24 junio 2000, pp. 467-475. Ed. Fassina, V. Elsevier
24. D'Alessio, A., Turchi, F., Narducci, P., Vergamini, P., Ciardelli, F. y Catanorchi, S. Fluorinated polymers as stone-protective materials: an FTIR study on intermolecular interactions. *Polymer Internacional*, vol. 53, 10 (2004), pp. 1567-1571
25. Casazza, E., Mariani, A., Ricco, L. y Russo, S. Synthesis, characterization, and properties of a novel acrylic terpolymer with pendant perfluoropolyether segments. *Polymer*, vol. 43, 4 (2002), pp. 1207-1214
26. Puterman, M., Jansen, B. y Kober, H. Development of organosilicone-polyurethanes as stone preservation and consolidation materials. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 59, 8 (1996), pp. 1237-1242
27. Carmona-Quiroga, P.M., Martínez-Ramírez, S., Sánchez de Rojas M.I. y Blanco-Varela, M.T. Surface water repellent-mediated change in lime mortar colour and brightness. Historical Mortars Conference, Lisboa, 24-26 septiembre 2008
28. Alvarez de Buergo Ballester, M. y Fort González, R. Basic methodology for the assessment and selection of water-repellent treatments applied on carbonatic materials. *Progress in Organic Coatings*, vol. 43, 4 (2001), pp. 258-266

29. Levi, M., Ferro, C., Regazzoli, D., Dotelli, G. y Lo Presti, A. Comparative evaluation method of polymer surface treatments applied on high performance concrete. *Journal of Materials Science*, vol. 37, 22 (2002), pp. 4881-4888
30. Castelvetro, V., Aglietto, M., Ciardelli, F. y Spagnoli, F. Synthesis and reactivity of a fluorinated N-alkylmaleimide towards free-radical grafting and polymerization reactions. *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 125, 2 (2004), pp. 315-328
31. Wacker silicones. Hidrofugantes de silicona Silres ®: Protección duradera para los edificios. http://www.wacker.com/cms/media/publications/downloads/6187_ES.pdf
32. Appelbaum, B. Criteria for treatment: Reversibility. *Journal of the American Institute for Conservation*, vol. 26, 2 (1987), pp. 67-73
33. Muñoz Viñas, S. *Contemporary Theory of Conservation*. Elsevier-Butterworth Heinemann, Oxford. 2005
34. Sasse, H.R. y Snethlage, R. Methods for the evaluation of the stone conservation treatment. Report of the Dalem workshop on saving our architectural heritage: The conservation of historic stone structures, Berlin, 3-8 marzo 1996. Ed. Baer, N.S. y Snethlage, R. John Wiley & sons.
35. Gómez-Heras, M., Alvarez de Buergo, M., Rebollar, E., Oujja, M., Castillejo, M. y Fort, R. Laser removal of water repellent treatments on limestone. *Applied Surface Science*, vol. 219, 3-4 (2003), pp. 290-299
36. Aglietto, M., Castelvetro, V., Ciardelli, F., Matteoli, U., Botteghi, C., Chiantore, O., Lazzari, M., Alessandrini, G., Peruzzi, R., Toniolo, L. y Fassina, V. An integrated approach to design fluoro substituted "smart" polymers for protection of monumental buildings. 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venecia, 19-24 junio 2000, vol. 2, pp. 209-214. Ed. Fassina, V. Elsevier
37. Alessandrini, G., Aglietto, M., Castelvetro, V., Ciardelli, F., Peruzzi, R. y Toniolo, L. Comparative evaluation of fluorinated and unfluorinated acrylic copolymers as water-repellent coating materials for stone. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 76, 6 (2000), pp. 962-977
38. Toniolo, L., Casadio, F. y Cariati, F. A key factor in modern protection of historic buildings: The assessment of penetration of water-repellent polymers into porous stone materials. *Annali di Chimica*, vol. 91, 11-12 (2001), pp. 823-832
39. Carmeliet, J. Water transport -liquid and vapour- in porous materials. Hydrophobe III.3rd International Conference on Surface technology with water Repellent Agents, Hanover, 25-26 septiembre 2001, pp.171-178. Ed. Littmann, K. y Charola, A.E. Aedificatio Publishers
40. Brugnara, M., Della Volpe, C., Penati, A., Siboni, S., Poli, T. y Toniolo, L. Correct use of the contact angle in the evaluation of the protective action induced from polymer coating on the stone. *Annali di chimica*, vol. 93,11 (2003), pp. 881-888
41. Gao, J., Wang, X., Wei, Y. y Yang, W. Synthesis and characterization of a novel fluorine-containing polymer emulsion with core/shell structure. *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 127, 2 (2006), pp. 282-286
42. Rizzarelli, P., La Rosa, C. y Torrisi, A. Testing a fluorinated compound as a protective material for calcarenite. *Journal of Cultural Heritage*, vol. 2, 1 (2001), pp. 55-62

43. Nwaubani, S.O. y Dumbelton, J. A practical approach to in-situ evaluation of surface-treated structures. *Construction and Building Materials*, vol. 15, 4 (2001), pp. 199-212
44. Fortes-Revilla, C. y Blanco-Varela, M.T. Influencia de tratamientos de hidrofugación en las propiedades de morteros de cal y cal y puzolana. *Materiales de Construcción*, vol. 51, 262 (2001), pp. 39-52
45. Hansen, C.M. Water transport condensation in fluoropolymer films. *Progress in Organic Coatings*, vol. 42, 3 (2001), pp. 167-178
46. Diaz Gonçalves, T., Pel, L. y Delgado Rodrigues, J. Influence of paints on drying and salt distribution processes in porous building materials. *Construction and Building Materials*, vol. 23, 5 (2009), pp. 1751-1759
47. Moropoulou, A., Koulombi, N., Bakolas, A. y Haralampopoulos, G. Performance evaluation of conservation interventions to porous stone facades of historic buildings in heavily polluted urban centres. *Pittura e Vernici, European Coatings*, vol. 77, 12-13 (2001), pp. 19-28
48. Lautridou, J. P. y Ozouf, J.C. Experimental frost shattering. 15 years of research at the Centre de Géomorphologie du CNRS. *Progress in Physical Geography*, vol.6, 2 (1982) 215-232
49. Warscheid, Th. y Braams, J. Biodeterioration of stone: a review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 46, 4 (2000), pp. 343-368
50. García Pascua, N., Sánchez de Rojas, M.I. y Frías, M. Medidas de color en diferentes materiales de construcción. La restauración de edificios de arenisca. *Materiales de Construcción*, vol. 49, 253 (1999), pp. 29-45
51. Iñigo, A.C., Vicente-Tavera, S. y Rives, V. MANOVA-Biplot statistical analysis of the effect of artificial ageing (freezing/thawing) on the colour of treated granite stones. *Color Research and Application*, vol. 29, (2004), pp. 115-120
52. Inkpen, R. Atmospheric Pollution, Climate Change and Historic Buildings.
<http://www.buildingconservation.com/articles/atmospheric/atmospheric.htm>
53. Török, A. Surface strength and mineralogy of weathering crusts on limestone buildings in Budapest. *Building and Environment*, vol. 38, 9-10 (2003), pp. 1185-1192
54. Martínez-Ramírez, S., Puertas, F., Blanco-Varela, M.T. y Thompson, G.E. Studies on degradation of lime mortars in atmospheric simulation chambers. *Cement and Concrete Research*, vol. 27, 5 (1997), pp. 777-784
55. Elfving, P., Panas, I. y Lindqvist, O. Model study of the first steps in the deterioration of calcareous stone I. Initial surface sulphite formation on calcite. *Applied Surface Science*, vol. 74, 1 (1994), pp. 91-98
56. Palmas Dias, G. Stone conservation : cleaning and consolidation. 7th International congress on deterioration and conservation of stone. Lisboa, 15-18 junio 1992, vol. 3, pp. 1263-1271. Ed. Delgado Rodrigues, J., Henriques, F. y Jeremias, F.T.
57. Brady Jr, R.F. Properties which influence marine fouling resistance in polymers containing silicon and fluorine. *Progress in Organic Coatings*, vol.35, 1-4 (1999), pp. 31-35

58. Chiantore, O. y Lazzari, M. Photo-oxidative stability of paraloid acrylic protective polymers. *Polymer*, vol. 42, 1 (2001), pp. 17-27
59. Osete-Cortina, L. y Doménech-Carbó, M.T. Characterization of acrylic resins used for restoration of artworks by pyrolysis-silylation-gas chromatography/mass spectrometry with hexamethyldisilazane. *Journal of Chromatography A*, vol. 1127, 1-2 (2006), pp. 228-236
60. Vicini, S., Princi, E., Pedemonte, E., Lazzari, M. y Chiantore, O. In situ polymerization of unfluorinated and fluorinated acrylic copolymers for the conservation of stone. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 91, 5 (2004), pp. 3202-3213
61. Kus, H. Long-term performance of water repellants on rendered autoclaved aerated concrete. Tesis doctoral. Universidad de Gävle. Suecia, 2002. <http://www.diva-portal.org/kth/abstract.xsql?dbid=3407>
62. LabS TECH Workshop on Silicon-based Products in the Sphere of Cultural heritage, Roma, 29-30 abril de 2004, ICCROM. http://www.iccrom.org/eng/03research_en/lab_en/2004_workshopSilicondiscussions.pdf
63. Conservation of Historic Stone Buildings and Monuments. Report of the Committee on Conservation of Historic Stone Buildings and Monuments. National Materials Advisory Board, Commission on Engineering and Technical Systems, National Research Council. National Academy Press, Washington, D.C.1982
64. Laurie, A.P. Preservation of stone U.S. Patent: 1607762, 1926.
65. Wheeler, G., Méndez-Vivar, J., Goins, E. S., Fleming, S.A. y Brinker, C.J. Evaluation of alkoxysilane coupling agents in the consolidation of limestone. 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venecia, 19-24 junio 2000, pp 541-545 Ed. Fassina, V. Elsevier
66. Charola, A. E., Laurenzi Tabasso, M. y Santamaria, U. The effect of water on the hydrophobic properties of an acrylic resin. 5th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Lausana, 1985, pp. 739-747. Presses polytechniques romandes
67. Biscontin, G., Zendri, E., Schionato, A. Protettivi acrilici nella conservazione della pietra. *Materiali e Strutture: Problemi di Conservazione*, vol. 3, 1991, pp. 95-110
68. Villegas, R.; Valle, J. F. Evaluation of the Behaviour of Water Repellent Treatments for Stone. 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone. Lisboa, 15-18 junio, 1992, pp. 1253-1262. Ed. Delgado Rodrigues, J., Henriques, F. y Jeremias, F.T.
69. Bracci, S. y Melo, M. J. Correlating natural ageing and Xenon irradiation of Paraloid® B72 applied on stone. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 80, 3 (2003), pp. 533-541
70. Graiver, D., Farminer, K.W. y Narayan, R. A Review of the fate and effects of silicones in the environment. *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 11 (4), 2003, pp. 129-179
71. Bruchertseifer, C. Stoppek-Langner, K., Grobe, J., Deimel, M. y Benninghoven, A. Examination of organosilicon impregnating mixtures by static SIMS and diffuse reflectance FT-IR. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, vol. 358, 1-2 (1997), pp. 273-274

72. Tarnowski, A., Zhang, X., McNamara, C. Martin, S.T. y Mitchell, R. Biodeterioration and performance of anti-graffiti coatings on sandstone and marble. *The Journal of the Canadian Association for Conservation*, vol. 32 (2007), pp.3-16
73. Patwardhan, D.V., Zimmer, H. y Mark, J. E. Synthesis of Some Fluorinated Phenylmethylsiloxane Polymers and Characterization of Their Surface Properties. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, vol. 7, 2 (1997), pp. 93-109
74. Fortes-Revilla, C. Estudios de las propiedades y durabilidad de morteros de restauración del Patrimonio Cultural impregnados con tratamientos hidrofugantes. Diseño de un nuevo mortero en base cal y metacaolín. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid , 2005
75. Doran, D.K. *Construction Materials Reference Book*. Butterworth-Heinemann, Lonndres y Boston, 1994
76. Carretti, E. y Dei, L. Physicochemical characterization of acrylic polymeric resins coating porous materials of artistic interest. *Progress in Organic Coatings*, vol.49, 3 (2004), pp. 282-289
77. Mays, G. *Durability of concrete structures. Investigation, repair, protection*. E & FN Spon, Londres, 1992
78. Borgia, G.C., Camaiti, M., Cerri, F., Fantazzini, P. y Piacenti, F. Study of water penetration in rock materials by Nuclear Magnetic Resonance Tomography: hydrophobic treatment effects *Journal of Cultural Heritage*, vol. 1, 2 (2000), pp. 127-132
79. Toniolo, L., Poli, T., Castelvetro, V., Manariti, A., Chiantore, O. y Lazzari, M. Tailoring new fluorinated acrylic copolymers as protective coatings for marble. *Journal of Cultural Heritage*, vol. 3, 4 (2002), pp. 309-316
80. Drioli, E., Gagliardi, R., Donatob, L. y Checchetti, A. CoPVDF membranes for protection of cultural heritages. *Journal of Membrane Science*, vol. 102, (1995), pp. 131-138
81. Capilla Scrovegini, Padua. Istituto Centrale per il Restauro, Roma, 2001
82. Cardiano, P., Ponterio, R.C., Sergi, S., Lo Schiavo, S. y Piraino, P. Epoxy-silica polymers as stone conservation materials. *Polymer*, vol. 46, 6 (2005), pp.1857-1864
83. Tiano, P., Biagiotti, L. y Mastromei, G. Bacterial bio-mediated calcite precipitation for monumental stones conservation: methods of evaluation. *Journal of Microbiological methods*, vol. 36 (1999), pp. 139-145
84. Mazzola, M., Frediani, P., Bracci, S. y Salvini, A. New strategies for the synthesis of partially fluorinated acrylic polymers as possible materials for the protection of stone monuments. *European Polymer Journal*, vol. 39, 10 (2003), pp. 1995-2003
85. Du, J.W. New Additive to Enhance Surface Cleanability. http://www.pcimag.com/Articles/Cover_Story/5e446411aa6a7010VgnVCM100000f932a8c0
86. Murcia-Mascarós, S., Asenjo, B., García-Perulero, I., Rubio, J. y Oteo, J.L. New nanocomposites polyfunctional material for treatment an protection of monuments and buildings. Congreso internacional: The silicates in conservative treatments. Tests, improvements and evaluation of consolidating performance. Ed. IGIIC, 2002

87. Amoroso, G y Fassina, V. Stone decay and conservation: atmospheric pollution, cleaning, consolidation, and protection. Materials Science Monographs, 11., Elsevier, Amsterdam 1983
88. Moggi, G., Scala, A., Pasetti, A. y Piacenti, F. Fluoropolymers as Anti-Graffiti Agents. 5th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Torun, 12-14 septiembre 1988, pp. 673-679 Ed. Ciabach, J.
89. Woolfit, C. An investigation into the use of perfluoropolyethers as anti-graffiti coatings and of solvents for the removal of graffiti from marble and concrete. Master of Art Conservation. Queen's University, Kingston, Canada, 1992
- 90-. Chiantore, O., Lazzari, M., Aglietto, M., Castelvetro, V. y Ciardelli, F. Photochemical stability of partially fluorinated acrylic protective coatings I. Poly(2,2,2-trifluoroethyl methacrylate) and poly(1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl methacrylate-co-2-ethylhexyl methacrylate)s. Polymer Degradation and Stability, vol. 67, 3 (2000), pp. 461-467
91. Piacenti, F. Chemistry for the conservation of the cultural heritage. Science of the total environment, vol. 143, 1 (1994), pp. 113-120
92. Di Gennaro, F., Ferrari, A., Pagella, C. y Cervellati, G. Petrographic study on effectiveness of antigraffiti protective treatment (Part 1-Stony materials of carbonatic composition). Pitture e Vernici, European Coatings, vol. 78, 17 (2002), pp. 23-31
93. Carmona-Quiroga, P.M., Martínez-Ramírez, S. y Blanco-Varela. Protección de piedras naturales con un antigraffiti fluorado. Materiales de construcción, vol. 58, 289-290 (2008), pp. 233-246
94. Segalini, S., De Chirico, A., De Pinto, G. y Pegoraro, M. Antigraffiti removers and antigraffiti coatings XXV FATIPEC Congress, Turín, 19- 22 septiembre 2000, vol. 2, pp. 323-337.
95. Malshe, V.C., Elango, S., Bhagwat S.S. y Maghrabi, S.S. Fluorinated acrylic copolymers: Part II: Polymeric surfactants. Progress in Organic Coatings, vol. 53, 3 (2005), pp. 212-216
96. Jeong, H-J., Kim, D-K., Lee, S-B., Kwon S-H. y Kadono, K. Preparation of Water-Repellent Glass by Sol-Gel Process Using Perfluoroalkylsilane and Tetraethoxysilane. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 235, 1 (2001), pp.130-134
97. Ciardelli, F., Aglietto, M., Montagnini di Mirabello, L., Passaglia, E., Giancristoforo, S., Castelvetro, V. y Ruggeri, G. New fluorinated acrylic polymers for improving weatherability of building stone materials. Progress in Organic Coatings, vol. 32, 1-4 (1997), pp. 43-50
98. Chiantore, O., Poli, T., Colombo, C., Peruzzi, R., y Toniolo, L. Effect of fluorinated groups on photooxidative stability of polymeric protectives applied on marble. Annali di Chimica, vol. 91, 11-12 (2001), pp. 741-748
99. Croveri, P. y Chiavarini. Evaluations of the effectiveness of innovatives perfluoropolyurethanes polymers as consolidants for porous materials. 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venecia, 19-24 junio, 2000, pp.263-271. Ed. Fassina, V. Elsevier

100. Dobkowski, Z. y Zielecka, M. The physicochemical characterization of fluoropolymer-modified polysiloxane coatings. *Polimery*, vol. 46, 11-12 (2001), pp. 835-839
101. Chiavarini, M., Gaggini, F., Guidetti, V. y Massa, V. Stone protection: from perfluoropolyethers to polyfluorourethanes. UNESCO/RILEM International Congress on the Conservation of Stone and other Materials, Paris, 29 junio-1 julio 1993, pp. 725-732. Ed. Thiel, M.-J. E & FN Spon, Londres
102. Guidetti, V., Chiavarini, M. y Parrini, P. Polyfluorourethanes as stone protectives. 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone. Lisboa, 15-18 junio, 1992, pp. 1279-1288. Ed. Delgado Rodrigues, J., Henriques, F. y Jeremias, F.T.
103. Hench, L. L. y West, J.K. The sol-Gel Process. *Chemical Reviews*, vol. 90, 1 (1990), pp. 33-72
104. McCarthy, G. J., Roy, R. y McKay, J. M. Preliminary Study of Low-Temperature "Glass" Fabrication from Noncrystalline Silicas. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 54, 12 (1971), pp. 637-638
105. Iler, R.K. *The Chemistry of Silica*. Wiley, Nueva York, 1979
106. Tan, C.G., Bowen B.D. y Epstein, N. Production of monodispersed colloidal silica spheres. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 118, 1(1987), pp. 290-293
107. Avnir, D., Levy, D. y Reisfeld, R.. The nature of the silica cage as reflected by spectral changes and enhanced photostability of trapped Rhodamine 6G. *Journal of Physical Chemistry*, vol. 88, 24 (1984), p. 5956-5959
108. Tripathi, V.S., Kandimalla, V.B. y Ju, H. Preparation of ormosil and its applications in the immobilizing biomolecules. *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol.114, 2 (2006), pp.1071-1082
109. Téllez, L., Rubio Alonso, F., Peña R. y Rubio Alonso, J. Seguimiento por espectroscopia infrarroja (FT-IR) de la copolimerización de TEOS (tetraetilortosilicato) y PDMS (polidimetilsiloxano) en presencia de tbt (tetrautiltitanio). *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 43, 5 (2004), pp. 883-890
110. Mager, M., Schmalstieg, L., Mechtel, M. y Kraus, H. Organic-Inorganic Hybrid Coatings Based on Polyfunctional Silanols as New Monomers in Sol-Gel Processing. *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 286, 11 (2001), pp. 682-684
111. Glaser, R.H. y Wilkes, G.L. Structure property behavior of polydimethylsiloxane and poly(tetramethylene oxide) modified TEOS based sol-gel materials. *Polymer Bulletin*, vol. 19, 1 (1988), pp. 51-57
112. Schmidt H., Jonschker G., Goedicke S. y Mennig M. The Sol-Gel Process as a Basic Technology for Nanoparticle-Dispersed Inorganic-Organic Composites. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 19, 1-3 (2000), pp. 39-51
113. Haufe, H., Thron, A., Fiedler, D., Mahltig, B. y Böttcher, H. Biocidal nanosol coatings. *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions*, vol. 88, 1 (2005), pp. 55-60

114. Oteo, J.L., Alonso, L., Elvira, M. R. y Rubio Alonso, J. Tratamientos de protección superficial de materiales de construcción por nuevos materiales híbridos organo-inorgánicos multifuncionales. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, vol. 45, 2 (2006), pp. 96-102
115. Iwamoto, T. y Mackenzie, D. Hard ormosils prepared with ultrasonic irradiation. Journal of Sol-Gel Science and Technology, vol. 4, 2 (1995), pp. 141-150
116. Baraldi, A., Capelletti, R., Casalboni, M., Mora, C., Pavesi, M., Pizzoferrato, R., Proposito, P. y Sarcinelli, F. Effects of composition and catalyst on the optical properties of ZrO₂-based Ormosil films. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 317, 3(2003), pp. 231-240
117. Diré, S., Babonneau, F., Sanchez, C. y Livage, J. Sol-gel synthesis of siloxane-oxide hybrid coatings [Si(CH₃)₂O·MO_x: M = Si, Ti, Zr, Al] with luminescent properties. Journal of Materials Chemistry, vol. 2, 2(1992), pp. 239-244
118. Iwamoto, T., Morita, K. y Mackenzie, J.D. Liquid state ²⁹Si NMR study on the sol-gel reaction mechanisms of ormosils. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 159, 1-2 (1993), pp. 65-72
119. Krug, H. y Schmidt, H. Organic-inorganic nanocomposites for micro-optical applications. New Journal of Chemistry, vol. 18 (1994), pp. 1125-1134
120. Song, C.F., Lü, M.K., Yang, P., Gu, F., Xu, D. y Yuan, D.R. A potential blue photoluminescence material: ZrO₂-SiO₂ glasses. Materials Science and Engineering B, vol. 94, 2-3 (2002), pp. 181-185
121. Rubio, F., Rubio, J. y Oteo, J. L. A DSC study of the drying process of TEOS derived wet silica gels. Thermochimica Acta, vol. 307, 1 (1997), pp. 51-56
122. Oteo, J.L., Rubio, J. y Rubio, F. CSIC. Materiales termohíbridos inorgánico-orgánicos de baja densidad y su procedimiento de obtención. Patente española nº 9901977 (03-09-1999)
123. Whitford, M.J. Getting Rid of Graffiti. A Practical Guide to Graffiti Removal and Anti-graffiti Protection. Taylor & Francis, 1990
124. http://es.wikipedia.org/wiki/Graffiti#cite_note-2
125. Graffiti: Origen y Evolución. <http://www.geocities.com/Area51/crater/2801/historia.html>
126. Graffiti Removal. English Heritage. <http://www.english-heritage.org.uk/server/show/nav.1049>
127. Decoración y Graffiti. <http://www.parqueempresas.com/decoracion.html>
128. Sanjeevan, P., Klemm, A. J. y Klemm, P. Removal of graffiti from the mortar by using Q-switched Nd:YAG laser. Applied Surface Science, vol. 253, 20 (2007), pp. 8543-8553
129. Dubin, H. Options and strategies for tackling graffiti. Construction Specifier, vol. 55, 8 (2002), pp. 53-54
130. Chapman, S. Laser technology for graffiti removal. Journal of Cultural Heritage, vol. 1 (2000), pp. S75-S78

131. Scheerder, J., Visscher, N., Nabuurs, T. y Overbeek, A. Novel, water-based fluorinated polymers with excellent antigraffiti properties. *Journal of Coatings Technology and Research*, vol. 2, 8 (2005), pp. 617-625
132. Schubert, W. Antigraffiti coatings. *European coatings journal*, vol. 4 (1996), pp. 208-211
133. Ayuntamiento de Madrid. Noticias, 3 de octubre de 2007. <http://www.munimadrid.es/portal/site/munimadrid/menuitem.650ba10afbb0b0aa7d245f019fc08a0c/?vgnextoid=b6903b5691565110VgnVCM2000000c205a0aRCRD&vgnnextchannel=6091317d3d2a7010VgnVCM100000dc0ca8c0RCRD>
134. ASTM D6578-00. Standard practice for determination of graffiti resistance
135. ASTM D7089-06. Standard Practice for Determination of the Effectiveness of Anti-Graffiti Coating for Use on Concrete, Masonry and Natural Stone Surfaces by Pressure Washing
136. European Parliament resolution on the thematic strategy on the urban environment (2006/2061(INI)), Estrasburgo, 26 de septiembre de 2006. <http://www.europarl.europa.eu/sides/getDoc.do?Type=TA&Reference=P6-TA-2006-0367&language=EN>
137. <http://www.graffitage.com/graffitage.nsf/Index.html>
138. Ayuntamiento de Madrid. Noticias, 24 de octubre de 2008. <http://www.munimadrid.es/portal/site/munimadrid/menuitem.650ba10afbb0b0aa7d245f019fc08a0c/?vgnextoid=b1581b4ce7e2d110VgnVCM2000000c205a0aRCRD&vgnnextchannel=6091317d3d2a7010VgnVCM100000dc0ca8c0RCRD>
139. Ayuntamiento de Madrid. Comisión Ordinaria de medio Ambiente , 12 de febrero de 2008. http://www.munimadrid.es/UnidadesDescentralizadas/UDCPleno/Actividad/ComisionesOrdinarias/Corporacion2007-11/MedioAmbiente/2008/12%20de%20febrero%20de%202008/DS_252_CMA_12_02_2008.pdf
140. The Advocacy Programme. Media save art award 2001. Graffiti: Time to change strategy? ICCROM Newsletter, vol. 27 (2001), pp. 10-11. http://www.iccrom.org/pdf/ICCROM_news127-2001_en.pdf
141. Weaver, M.E. Removing Graffiti from Historic Masonry. Preservation briefs 38. Technical preservation services. National Park Service. U.S. Department of Interior. <http://www.nps.gov/hps/tps/briefs/brief38.htm>
142. Slaton, D. y Freedland, J. The writing on the wall. *Construction Specifier*, vol. 59, 5 (2006), p. 122
143. Langworth, S., Anundi, H., Friis, L., Johanson, G., Lind, M.-L., Söderman, E. y Akkesson, B.A. Acute health effects common during graffiti removal. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, vol. 74, 3 (2001), pp. 213-218
144. Anundi, H., Langworth, S., Johanson, G., Lind, M.-L., Akkesson, B., Friis, L., Itkes, N., Söderman, E., Jönsson, B.A.G. y Edling, C. Air and biological monitoring of solvent exposure

during graffiti removal. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, vol. 73, 8 (2000), pp. 561-569

145. Maxová, I., Slesinger, R. y Kubová, O. Test of some antigraffiti systems for preservation of sandstone monuments. 7th European Conference "SAUVEUR". Safeguarded Cultural Heritage. Understanding & Viability for the Enlarged Europe, vol. 2 (posters), Praga, 31 mayo-3 junio 2006, pp. 831-833. Ed. Drdácý, M. y Chapuis, M. http://www.arcchip.cz/ec-conference/download/B-827_897.pdf

146. Costela, A., García-Moreno, I., Gómez, C., Caballero, O. y Sastre, R. Cleaning graffiti on urban buildings by use of second and third harmonic wavelength of a Nd:YAG laser: a comparative study. *Applied Surface Science*, vol. 207, 1-4 (2003), pp. 86-99

147. Andriani, S.E., Catalano, I.M., Daurelio, G. y Albanese, A. Marker and pen graffiti cleaning on diverse calcareous stones by different laser techniques. XVI International Symposium on Gas Flow, Chemical Lasers, and High-Power Lasers. Proceeding SPIE, vol. 6346 (2007).pp. 634636-(1-10). Ed. Schuöcker, D.

148. Salvaging Vandalised Rock Art at Domboshava National Monument in North-eastern Zimbabwe. <http://www.international.icomos.org/risk/2001/zimb2001.htm>

149. Hutchinson, A.J., Hyde, L. J. y Gomes, V.G. Engineering an Anti-Graffiti system: A study in industrial product design. *Chemical engineering & technology*, vol. 27, 8 (2004), pp. 874-879

150. García Santos A. y Conci Rinaudo, M. Colour variations in graffiti-proofed ceramic materials. *Materiales de Construcción*, vol. 45, 278 (2005), pp. 55-68

151. Sierra, J. Protectosil Antigraffiti: El antigraffiti permanente basado en la tecnología del Síliceo. *Revista de información de Olagüe*, nº1, julio 2006, p. 10
<http://www.olague.es/imgs/pdf/revista01.pdf>

152. Weißenbach, K. y Standke, B. Anti-graffiti and easy-to-clean properties on porous mineral surfaces are achieved by using waterborne fluoroalkylsilane systems. *Hydrophobe III.3rd International Conference on Surface technology with water Repellent Agents*, Hanover, 25-26 septiembre 2001, pp. 257-264. Ed. Littmann, K. y Charola, A.E. Aedificatio Publishers

153. Turri, S., Scicchitano, M., Simeone, G. y Tonelli, C. Chemical approaches toward the definition of new high-solid and high-performance fluorocoatings. *Progress in Organic Coatings*, vol. 32, 1-4 (1997), pp.205-213

154. Tarnowski, A. Polysaccharide anti-graffiti coating as a preventive conservation coating on sandstone and marble. 10th International Congress on Derioration and Conservation of Stone, Estocolmo, 27 junio-2 julio, 2004, vol. 1, pp. 383-390. Ed. Kwiatkowski, D. y Löfvendahl, R.

155. Asociación "Gütegemeinschaft Anti-Graffiti" e.V. <http://www.anti-graffiti-verein.de/en/index.html>

156. Martindale, J. Call Out the Anti Graffiti Forces. <http://ezinearticles.com/?Call-Out-the-Anti-Graffiti-Forces&id=377225>

2. OBJETIVOS

OBJECTIVES

A los principales agentes de deterioro de los materiales de construcción, agua en forma de lluvia y humedad, contaminantes atmosféricos (SO_2 , CO_2 , NO_x), agentes biológicos, etc. se suman las pintadas y la suciedad con las que contribuye el hombre de forma directa.

En las ciudades, los *graffiti* están sobre casi cualquier superficie: muros, autobuses, señales de tráfico, etc., pero es en los edificios y especialmente en los históricos donde provocan un mayor impacto y deterioro.

Para combatir esta práctica, han sido desarrollados los productos *antigraffiti*, que no limpian las pintadas sino que protegen las superficies de los materiales de construcción, dificultando la adherencia de las pinturas a los substratos o impidiendo su penetración en los poros del material, lo que facilita de esta forma su limpieza (con agua a presión, productos químicos, etc.).

Se plantea por tanto como objetivo general del presente trabajo, mejorar el conocimiento actual sobre la interacción entre tratamientos *antigraffiti* y las superficies de determinados materiales de cons-

In addition to the damage caused by the chief agents of construction material decay, such as water (rain and moisture), air pollutants (SO_2 , CO_2 , NO_x), biological agents and so on, direct human action in the form of graffiti and soiling also contributes to this process.

In cities, graffiti can be found on nearly any surface: walls, buses, traffic signs and similar, but the impact and deterioration caused by them are particularly acute on buildings, especially historic buildings.

Anti-graffiti coatings have been developed to tackle this problem. Rather than removing unwanted paint, they protect construction material surfaces by hindering its adherence to substrates or penetration into the pore systems in materials, thereby facilitating subsequent cleaning operations (with pressurized water, chemical products and so on).

Consequently, the primary objective of this study is to enhance the present knowledge of the interaction between anti-graffiti coatings and the surfaces of certain construction materials with a view to establishing

trucción, que permita establecer una metodología de intervención correcta.

Dos han sido los *antigraffiti* seleccionados en este estudio, uno comercial (Protectosil Antigraffiti de Degussa) y otro sintetizado en el Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), y cinco los substratos, presentes en edificios históricos y/o de uso extensivo en la construcción actual: mortero de cemento (material de revoco en el acabado de fachadas), mortero de cal (empleado como material de rejunte y de revoco tradicional), granito, caliza y ladrillo.

El estudio del problema de la protección frente las pintadas, abordado sobre la base del conocimiento de las superficies de los materiales de construcción, pretende contribuir no sólo a la caracterización de las propiedades físico-químicas de los sistemas *antigraffiti*, de gran utilidad en el campo de la conservación del Patrimonio Histórico y Cultural, sino también aportar información para el diseño de nuevas clases de productos.

satisfactory intervention methodologies.

Two coatings were selected for this study, a commercial product (Protectosil Antigraffiti manufactured by Degussa) and a compound synthesized at the Ceramics and Glass Institute (a Spanish National Research Council, CSIC, body) along with five substrates present in historic buildings and/or used extensively in construction today: cement mortar (rendering material used as a finish on facades), lime mortar (used as a traditional pointing and rendering material), granite, limestone and brick.

This study of protection against graffiti, broached from the vantage of an understanding of construction material surfaces, aims not only to contribute to the characterization of the physical and chemical properties of anti-graffiti coatings, which is of enormous utility for the conservation of the historic and cultural heritage, but also to furnish information relevant to the design of new types of products.

Para alcanzar el objetivo general se plantean los siguientes objetivos concretos:

1. Estudio de las propiedades físicas de los sustratos tras la aplicación de los tratamientos protectores:

1.a. Propiedades hídricas

1.b. Color y brillo

1.c. Porosidad y permeabilidad

Estos productos son en general polifuncionales al actuar como hidro-repelentes, por lo que se ha enfatizado el estudio de las propiedades relacionadas con este parámetro.

2. Estudio de las interacciones sustrato-tratamiento:

2.a. Conocimiento de las interacciones moleculares a través de técnicas espectroscópicas (FTIR y RMN) y termogravimetría.

2.b. Determinación de los centros activos de las superficies de los materiales de construcción, que permitan

The following specific aims will be pursued to attain this general objective:

1. Study of the physical properties of the substrates after application of protective treatments:

1.a. Hydric properties

1.b. Colour and gloss

1.c. Porosity and permeability

These products are in general polyfunctional treatments, as they work as water-repellents. For this reason, the study of the properties related to this parameter has been emphasized.

2. Study of the interactions substrate-treatment:

2.a. Understanding of the molecular interactions by spectroscopic techniques (FTIR and NMR) and thermogravimetry.

2.b. Determination of the active centers on construction material surfaces to determine the type of effective interaction taking place

conocer el tipo de interacción eficaz con cada uno de los tratamientos.

2.c. Determinación de la profundidad de penetración de los tratamientos en los distintos sistemas porosos.

3. Evaluación de los tratamientos *antigraffiti* frente a las pintadas:

3.a. Eficacia de la limpieza: color y ángulo de contacto.

Tras la limpieza se espera que la variación de color de las superficies sea mínima y se mantenga a lo largo de sucesivos ciclos (el producto resiste pintadas subsecuentes), y que el valor del ángulo de retroceso se recupere, como medida de que la protección hidro-repelente no se ha alterado.

4. Estudio del comportamiento durable de los tratamientos y de los sustratos impregnados frente a agentes y condiciones agresivas.

with each treatment.

2.c. *Determination of the penetration depth of the treatments in the pore systems.*

3. *Evaluation of the effectiveness of anti-graffiti treatments against graffiti.*

3.a. *Efficiency of the cleanliness: colour and contact angle*

After successive cycles of cleaning, minimum and stable changes in surface colour are expected (anti-graffiti withstand subsequent painting). The recovery of the value of the receding contact angle is also desired, as a measurement of the unchanged water-repellency.

4. *Study of the durability of the treated substrates and the coatings themselves when exposed to aggressive agents and conditions.*

Con frecuencia se observa el deterioro de las superficies causado por tratamientos superficiales, por lo que es necesario conocer si los dos *antigraffiti* actúan como agentes protectores o agentes de alteración bajo estas circunstancias.

Often, superficial treatments caused the deterioration of construction materials, for what it is necessary to know if the two anti-graffiti act as protective agents or agents of alteration under these circumstances

3. EXPERIMENTAL

3.1. Materiales

3.1.1. Tratamientos *antigraffiti*

Dos han sido los tratamientos protectores seleccionados en el presente estudio para evaluar su comportamiento sobre la superficie de cinco materiales de construcción: un *antigraffiti* comercial (Protectosil Antigraffiti® de Degussa) y un silicato orgánico modificado (Ormosil) sintetizado por el grupo de J. L. Oteo del Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC) dentro del proyecto MAT 2003-08343 del Plan Nacional (“Tratamientos superficiales en la conservación de los materiales de construcción: Bases científicas y diseño de nuevos productos polifuncionales”) en el que se enmarca esta tesis.

El antivandálico comercial es un polisiloxano orgánico funcional en base agua, amarillento, ligeramente turbio, de pH igual a 4 y densidad 1,06 g/cm³, de acuerdo a las especificaciones del fabricante. El Ormosil se sintetiza a partir de derivados de silicio (metoxisilanos) y polidimetil siloxano (PDMS), a los que se incorpora un segundo formador de red inorgánica, Zr, utilizando un propóxido de este elemento como precursor. Los reactivos empleados en dicha síntesis son: metil trietoxi silano (MTES), tetrapropóxido de zirconio (TPOZ) y PDMS. Se utilizó, como disolvente n-propanol (n-PrOH). La relación entre reactivos del producto optimizado fue:

- componentes inorgánicos / componentes orgánicos: 60/40
- porcentaje de componente inorgánico de red (no silíceo): 10%
- relación molar disolvente / componente silíceo: 5

El Ormosil se sintetiza de acuerdo a un proceso sol-gel. Los reactivos que se introducen en un matraz provisto de refrigerante de reflujo con agitación mecánica, calentado en un baño entre 20-65°C, dan lugar a un sol, que terminado el tiempo de reacción (también optimizado) se almacena hasta su aplicación en un recipiente herméticamente cerrado, para evitar su hidrólisis y posterior gelificación por acción de la humedad ambiente y evaporación del disolvente.

El Ormosil gelifica en una semana y el Protectosil se seca en tan sólo 24 horas, siendo los residuos activos del 25 y el 15%, respectivamente

3.1.2. Substratos

Fueron cinco los substratos seleccionados como superficies de aplicación de los dos tratamientos protectores: dos materiales pétreos, granito y caliza; dos morteros, uno de cal y otro de cemento, y un ladrillo.

Se elaboraron probetas de mortero de cal comercial (Calhidro), de dos dimensiones 7x6x1 y 4x4x16 cm, siguiendo una relación ligante+árido/agua 4,6/1, siendo el agua de amasado la de consistencia normal determinada por la norma UNE-EN 1015-3 (1). El proceso de curación tuvo lugar en cámara con CO₂ hasta alcanzar la completa carbonatación (apartado 3.2.23.).

Un cemento clase CEM I 42,5 N (Intermonte) y arena normaliza alemana, fueron empleados en la preparación de probetas de mortero de cemento de 7x6x1 y 4x4x16 cm. La relación árido-cemento fue de 3/1 y la de agua/cemento de 1/2. Las probetas se curaron durante 28 días a 21°C y 95% de humedad relativa.

Una caliza oolítica del Jurásico Medio (“Blanco Paloma”) de la localidad sevillana de Pedrera y una variedad granítica (“Gris Quintana”) extraída en el macizo de Quintana de la Serena, Badajoz (Paleozoico, fase final de la orogenia Hercínica) fueron los dos materiales pétreos seleccionados.

Por último, un ladrillo cara vista hidrofugado en fábrica (Hermanos Díaz Redondo) fue el último de los materiales de construcción escogido.

3.1.3. Impregnación de los materiales

Se utilizaron dos formas de impregnación de los substratos (probetas y fragmentos), con brocha, aplicando una capa de producto sobre el substrato, y por inmersión en los tratamientos protectores (un minuto). La primera se empleó en la

mayor parte de los ensayos de caracterización física de los substratos y la segunda en los de determinación del ángulo de contacto dinámico y exposición a ciclos hielo-deshielo. Con este segundo método se garantiza una distribución más homogénea de los tratamientos en superficie y una penetración más uniforme. En estudios de la profundidad de penetración de los dos *antigraffiti*, la presencia del tratamiento aplicado con brocha fue difícil de detectar, por lo que posteriormente se empleó la inmersión como método de impregnación, para analizar la distribución de los protectores.

Se determinó el porcentaje de residuo activo dejando secar los materiales tratados con Protectosil y Ormosil a temperatura ambiente durante 48 horas, momento en el que alcanzan peso constante. En la Tabla III.1. se muestran los porcentajes de residuo activo de ambos tratamientos, en los distintos materiales de construcción, aplicados con los dos procedimientos.

Tabla III.1.- Residuo de los dos antigraffiti aplicados con brocha y por inmersión en los cinco materiales de construcción

	residuo (% masa)			
	brocha (1 capa)		inmersión (1 minuto)	
	Protectosil	Ormosil	Protectosil	Ormosil
Caliza	0,19 ± 0,04	0,53 ± 0,05	1,02 ± 0,31	1,5 ± 0,61
Mortero de cal	0,35 ± 0,10	0,79 ± 0,20	2,38 ± 0,26	4,16 ± 0,70
Mortero de cemento	0,33 ± 0,03	0,48 ± 0,08	1,24 ± 0,15	1,97 ± 0,62
Ladrillo	0,28 ± 0,03	0,37 ± 0,01	1,22 ± 0,39	3,06 ± 0,82
Granito	0,12 ± 0,01	0,20 ± 0,05	0,40 ± 0,17	0,54 ± 0,24

Para el análisis de las muestras en polvo se realizaron distintos tipos de impregnaciones, en función de los requisitos exigidos por la técnica experimental utilizada. Así, para la determinación de las energías superficiales fue necesario diluir los dos *antigraffiti* para lograr un mayor tiempo de circulación de los gases a través de las columnas cromatográficas a las distintas temperaturas de análisis. De esta forma, los substratos de tamaño de partícula entre 250-425 μm (pasta de cemento en lugar de mortero, elaborada con las mismas condiciones descritas anteriormente), se sumergieron

en los productos de tratamiento diluidos (1g en 25 cm³, 5 y 75% (vol.) de Protectosil disuelto en agua; 1g en 10 cm³, 5 y 75% de Ormosil disuelto en n-propanol), permaneciendo en agitación 6 horas. Las muestras se filtraron posteriormente (papel de 135 con tamaño de poro entre 20 y 25 µm) y se dejaron secar 16 horas en estufa a 40°C. Para poder correlacionar estos resultados con los de espectroscopía infrarroja, RMN, BET y DSC-TG, se emplearon las mismas muestras.

También se molieron los sustratos expuestos a atmósfera de SO₂ (<425 µm), si bien para garantizar el correcto recubrimiento de las partículas, los productos en los que se sumergieron (1 minuto de agitación), no se diluyeron.

3.1.4. Limpieza de las pintadas

Para evaluar la aptitud frente a la limpieza de los materiales de construcción impregnados con los dos *antigraffiti* (apartado 3.1.3.), los sustratos fueron pintados con tres esmaltes sintéticos en *spray* a base de resinas alcídicas (colores rojo, verde y negro de Titan spray color (Titanlux)), hasta cubrir por completo las diferentes superficies (1 capa de similar intensidad para todos los sustratos, pulverizada desde una altura de unos 20 cm). Tras dejar secar (*crosslinked*) las pinturas a temperatura ambiente durante 72 horas, se efectuó la limpieza de las muestras mediante la aplicación de un disolvente químico (Titan spray limpia graffiti: ciclohexanona junto con disolventes orgánicos) formulado especialmente para eliminar graffiti de superficies varias, incluidas la piedra y la mampostería, y que no afecta a sistemas *antigraffiti* permanentes. Tras su aplicación se dejó actuar unos 5 minutos, a continuación las pintadas se frotaron con un cepillo y las superficies se aclararon con agua. Numerosos estudios preliminares de limpieza en seco (cepillo) y con agua fría y caliente (agua corriente), que no resultaron satisfactorios (no eliminaban las pinturas), condujeron a la selección del método de limpieza descrito.

3.2. Técnicas instrumentales y métodos de ensayo

3.2.1. Difracción de Rayos-X (DRX)

Para caracterizar las especies minerales cristalinas de las materias primas y de los substratos, se utilizó un difractómetro PHILIPS PW-1710 constituido por un generador de alta tensión de 4 kW, un tubo de rayos X de Cu, que trabaja normalmente a 40 kV y 50 mA, una rendija automática de divergencia, un monocromador de grafito y un cambiador automático de muestras.

Se prepararon pastillas de la muestras en polvo ($<88\ \mu\text{m}$), asegurándose de que la superficie sobre la que incidía el haz de rayos X era completamente plana. El registro se realizó en el intervalo 2θ comprendido entre 5° y 60° , siendo el paso de $0,019^\circ$ y el tiempo por paso de 27 segundos.

3.2.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

3.2.2.1. Transmisión

Con un espectrómetro ATI Mattson Genesis se caracterizaron mineralógicamente las materias primas y los substratos, y los principales grupos funcionales de los dos tratamientos *antigraffiti* antes y después de ser expuestos a radiación UV, además de las mezclas de los substratos en polvo y los *antigraffiti* diluidos. Se registró el espectro en el intervalo $4000\text{-}400\ \text{cm}^{-1}$, adquiriéndose 64 *scans*, con una resolución espectral de $4\ \text{cm}^{-1}$.

3.2.2.2. Reflectancia difusa (DRIFT)

Substratos en polvo antes y después de ser impregnados (1 minuto de inmersión), y tras ser expuestos durante 20 horas a una atmósfera con SO_2 , fueron caracterizados a través de espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier. Los espectros se adquirieron en las mismas condiciones descritas anteriormente, empleando un equipo Nicolet MAGNA-IR 560.

3.2.2.3. Reflexión total atenuada (ATR)

El análisis de las superficies con y sin tratamiento protector (1 capa con brocha), estas últimas antes y después de ser envejecidas aceleradamente en cámara de exposición ultravioleta, y de los productos de tratamiento, líquidos y secos, se realizó por ATR (espectroscopía infrarroja de reflexión total atenuada), empleando un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum 400. Las muestras en contacto con un cristal de diamante/ZnSe se registraron con 8 barridos en el intervalo 4000-650 cm^{-1} , siendo la resolución espectral de 4 cm^{-1} .

3.2.3. Espectroscopía Raman

El espectro FT-Raman del antivandálico comercial líquido se registró con un espectrofotómetro Bruker RFS 100/S, usando como fuente de excitación un láser Nd:YAG de 1064 nm. La resolución fue de 4 cm^{-1} y 180° la geometría empleada. La muestra fue tratada con el láser a una potencia de 100 mW. Para mejorar la relación señal-ruido, se promediaron 1000 *scans*, correspondientes a un tiempo de medida de 30 minutos.

Espectros micro-Raman se registraron en secciones de las muestras impregnadas con los tratamientos protectores (inmersión durante un minuto en los productos), desde la superficie hacia el interior, para determinar su profundidad de penetración. Se empleó un microscopio Renishaw Raman 1000, equipado con un láser de 633 y otro de 784 nm, un microscopio Leica y una cámara CCD eléctricamente refrigerada. La potencia del láser fue de 100 mW, siendo el tiempo de adquisición de 5 minutos. Entre 3 y 5 barridos fueron registrados para mejorar la relación señal-ruido. Los espectros se obtuvieron a una misma profundidad en tres puntos diferentes para minimizar la posible falta de uniformidad de las muestras. Con el micro-Raman también se registraron los espectros de resonancia de los productos secos, con una potencia de láser de 50 mV, 1000 *scans* y una resolución de 4 cm^{-1} .

3.2.4. Resonancia magnética nuclear (RMN)

Espectros ^{29}Si , ^{13}C , ^{19}F (sólo del Protectosil), y ^1H (de los productos secos) MAS (*magic angle spinning*) RMN de los tratamientos protectores y de los substratos en polvo antes y después de ser impregnados con los mismos (apartado 3.1.3.) se registraron a 79,49, 100,62, 376,50 y 400,13 MHz respectivamente, con un espectrómetro Bruker AVANCE-400. El campo magnético externo fue de 9,4 Tesla. Todas las medidas se llevaron a cabo a 20°C y las muestras giraron alrededor del ángulo mágico ($54^{\circ}44'$ con respecto al campo magnético) a una velocidad de entre 10-12 kHz. La longitud de pulso fue de $\pi/2$ cada 5, 1 y 4 μs , para ^{29}Si , ^{19}F y ^1H respectivamente, siendo el intervalo entre las sucesivas acumulaciones de 5 segundos para cada tipo de señal. Los desplazamientos químicos ^{19}F son relativos a CFCl_3 , siendo el patrón de referencia de ^1H , ^{29}Si y ^{13}C , $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$.

También se registraron espectros CP (*cross-polarization*) MAS RMN (^{13}C y ^{29}Si). En ambos casos se utilizaron pulsos de contacto de 2 ms. El número de *scans* en el caso de ^{19}F y ^1H fue de entre 40-400 y de 1500 para ^{29}Si y ^{13}C .

Las deconvoluciones de los espectros de pulso único MAS RMN se realizaron con los programas DMFIT (^{29}Si del granito y el ladrillo) y Origin 6.0. para determinar las diferentes componentes y sus contribuciones, asumiendo un perfil *gaussiano*.

3.2.5. Microscopía óptica de luz polarizada

Con dos microscopios, un Olympus BX51 que lleva acoplada una cámara digital Olympus DP12, y un Karl Zeiss con un ocular que dispone de escala graduada, se ha caracterizado la composición, textura y fábrica de los dos materiales pétreos (caliza “Blanco Paloma” y granito “Gris Quintana”).

3.2.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis por energías dispersivas (EDX)

Secciones transversales de los substratos impregnados y muestras en polvo expuestas a SO₂ fueron examinadas con un equipo SEM-EDX JEOL JSM-5400 de microscopía electrónica equipado con un analizador de energías dispersivas OXFORD Link-Isis.

Se emplearon las imágenes obtenidas mediante electrones secundarios (SE) y retrodispersados (*back-scattering*, BSE), estas últimas junto con mapas EDX (de F (Protectosil) y Zr (Ormosil)), para determinar la distribución de los tratamientos en profundidad. Todas las muestras se metalizan con grafito. Las que se utilizan en BSEM se embeben previamente en resina epoxi.

La posible presencia de productos de reacción del SO₂ con los substratos en polvo, impregnados y sin impregnar (apartado 3.2.21.), se evaluó a través de imágenes de electrones secundarios y análisis EDX (contenido de Ca y S expresado como porcentaje de CaO y SO₃, respectivamente; media de 12 análisis por muestra).

3.2.7. Cromatografía inversa de gases (IGC-ID)

Se ha determinado la energía superficial (constante de London) y las constantes de acidez y basicidad de los substratos en polvo (250 y 425 µm), antes y después de ser impregnados con las distintas concentraciones de los tratamientos *antigraffiti* (5 y 75%), mediante cromatografía inversa gas sólido a dilución infinita, con un cromatógrafo Perkin-Elmer Sigma 2, con detector de ionización de llama.

Las partículas fueron posteriormente introducidas en columnas cromatográficas de teflón de 3 mm de diámetro y desgasificadas durante 18 horas a 60°C.

La caracterización de la energía dispersiva se realizó mediante la inyección de n-alcenos en las muestras, a las distintas temperaturas (fundamentalmente a 40, 50 y

60°C), con una jeringa Hamilton de 0,1 µl. Se realizaron un mínimo de 5 inyecciones para cada n-alcano, utilizándose todos los resultados para llevar a cabo los cálculos de la energía superficial. Para la determinación de las constantes ácida y básica se han utilizando las mismas columnas cromatográficas y condiciones de medida, empleando en esta ocasión vapores orgánicos ácidos, anfóteros y básicos. Las características de todas las moléculas utilizadas se recogen en la Tabla III.2.

Tabla III.2.- Características de las moléculas sonda utilizadas para la caracterización de la energía superficial de los materiales de construcción. DN, número donador, y AN, número aceptor, de electrones

molécula	DN (kcal.mol ⁻¹)	AN	carácter
n-pentano	0	0	neutro
n-hexano	0	0	neutro
n-heptano	0	0	neutro
n-octano	0	0	neutro
n-nonano	0	0	neutro
n-decano	0	0	neutro
n-undecano	0	0	neutro
n-dodecano	0	0	neutro
benceno	0,1	8,2	ácido
cloroformo	0	23,1	ácido
acetato de etilo	17,1	9,3	neutro
acetona	17	12,5	neutro
dietiléter	19,2	3,9	básico
tetrahidrofurano	20	8	básico

3.2.8. Ángulo de contacto dinámico y rugosidad

Se ha determinado el ángulo de contacto dinámico de avance y retroceso en portaobjetos de vidrio, antes y después de ser sumergidos en los tratamientos protectores (un minuto girando), en probetas prismáticas de los substratos de entre 2x1,5x0,3 cm y 2,5x2x0,3 cm, antes y después de ser tratadas con los productos *antigraffiti* (1 minuto de inmersión), y en las mismas tras efectuar la limpieza de las pintadas realizadas con tres esmaltes (rojo, verde y negro, apartado 3.1.4.), con una

microbalanza DCA-315 de CAHN. La velocidad de introducción de las muestras en agua (que a 20°C tiene una tensión superficial de 72,8 dinas cm⁻¹) fue de 150,7 μm/s.

Se determinó la rugosidad (Ra, desviación media aritmética del perfil) de las superficies en las que se determinó el ángulo de contacto dinámico y en las que se analizaron las coordenadas cromáticas con un rugosímetro SURFTEST SJ-201, evitando las cavidades.

3.2.9. Superficie específica BET

El área superficial y la distribución de tamaño de poros de los sustratos en polvo (250-425 μm) antes y después de ser impregnados con los tratamientos, se han determinado por el método BET con un equipo Micromeritics modelo ASAP 2010, usando N₂-77K gas. Las muestras fueron acondicionadas 24 horas a 25°C y degasificadas 4 horas a 140°C.

3.2.10. Análisis termogravimétrico (TG) y de flujo de calor (DSC)

El análisis termogravimétrico y DSC de los tratamientos protectores reticulados y de los sustratos en polvo antes de después de ser impregnados con los tratamientos protectores, fue llevado a cabo con un equipo TA SDT Q600. Las muestras en crisol de platino, siendo la referencia de alúmina, se calentaron hasta aproximadamente 1050°C en atmósfera de aire, a una velocidad de calentamiento de 4°C/ minuto.

3.2.11. Quimioluminiscencia

La quimioluminiscencia en polímeros es debida a la emisión de luz que acompaña a la descomposición termal de los productos de degradación foto-oxidativa (hidroperóxidos), que se forman durante el procesado o la vida de servicio del material bajo condiciones ambientales.

Se ha llevado a cabo el estudio dinámico de emisión de quimioluminiscencia, entre 35-250°C bajo N_2 y O_2 , del Protectosil y Ormosil con un equipo CL400 CHEMILUME analyzer (Figura 3.1.).

También se ha utilizado esta técnica para evaluar la estabilidad de los polímeros en atmósfera contaminada (0,8 ppm SO_2 y 95% HR), bajo atmósfera de N_2 .

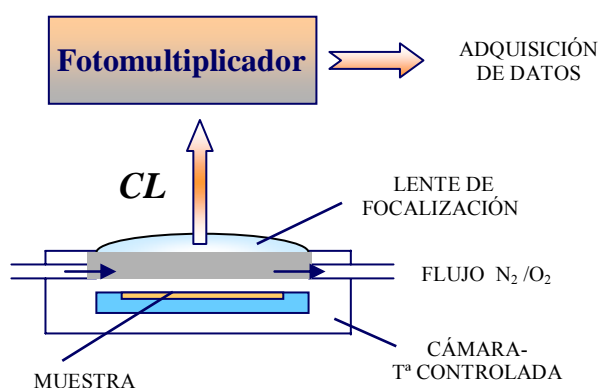


Figura 3.1.- Esquema del equipo de quimioluminiscencia

3.2.12. Porosimetría de mercurio

El estudio de la porosidad y de la distribución de tamaños de poros de los distintos materiales de construcción, antes y después de ser impregnados con brocha (1 capa), se realizó sobre muestras secas y sometidas al vacío, empleando un porosímetro de Mercurio Micromeritics Autopore IV 9500. La presión de intrusión máxima aplicada fue de 32995,97 psia que corresponde con un diámetro de poro de 0,0067 μm .

3.2.13. Porosidad accesible al agua y coeficiente de saturación

El primero de los ensayos se ha realizado siguiendo la recomendación de la RILEM N° I.1 (2) sobre los materiales con y sin tratamiento protector (aplicación con brocha, 1 capa por toda la superficie).

El coeficiente de saturación también se determinó en las muestras anteriores y en las sometidas a ciclos de hielo-deshielo (apartado 3.2.20.), de acuerdo a la siguiente expresión:

$$S = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \cdot 100$$

donde W_1 representa el peso de la muestra seca y W_2 el de la saturada 48 horas a presión atmosférica.

3.2.14. Ensayo de absorción de la gota

Se trata de un método adecuado para medir la hidro-repelencia de las superficies descrito en la recomendación RILEM N°. II 8b (3), que consiste en depositar una gota de 1 ml desde una altura de 1 cm con la ayuda de una bureta, en la superficie del substrato sin impregnar, en la del impregnado y en una de referencia (vidrio), determinando el tiempo en el que estas desaparecen por absorción y/o evaporación de las distintas superficies.

3.2.15. Ensayo de absorción de agua a baja presión

Es este un ensayo que mide la cantidad de agua absorbida a baja presión por una superficie porosa después de un tiempo determinado. El dispositivo de medida es una pipa (tubo Karsten o Rilem) que contiene una columna de agua que una vez aplicada sobre el material poroso penetra en el mismo (Figura 3.2.). El área de contacto de la pipa con el material es de $5,7 \text{ cm}^2$. El ensayo se realizó siguiendo la recomendación de la RILEM N°. II. 4 (4), midiendo directamente en la escala graduada de la pipa la cantidad de agua absorbida a distintos intervalos de tiempo (5, 10, 15, 30 y 60 minutos) por los materiales de construcción impregnados (brocha) y sin impregnar.



Figura 3.2.- Tubo Karsten (pipa) graduado en cm^3

3.2.16. Permeabilidad al vapor de agua y al aire

La Figura 3.3. muestra esquemáticamente el dispositivo empleado para la determinación de la permeabilidad al vapor de agua y al aire de los cinco materiales de construcción, antes y después de ser impregnados con los tratamientos *antigraffiti*, que se introduce en una estufa a 40°C , junto con un termohigrómetro TESTO que monitoriza humedad relativa y temperatura durante las 90 horas que dura el ensayo.

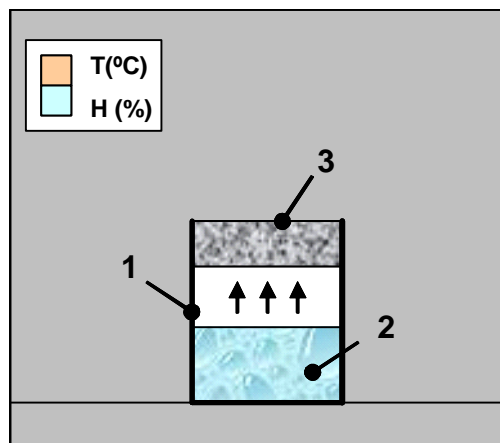


Figura 3.3.- Esquema del dispositivo empleado para determinar la permeabilidad al vapor de agua de los substratos. 1: vaso que se introduce en estufa a 40°C , 2: disolución saturada en NaCl y 3: muestra a modo de tapa

La muestra se sitúa a modo de tapa sobre un vaso impermeable que contiene una disolución salina saturada (que hace que la HR en el interior del vaso sea del 75% **(5)**) (Figura 3.3.). Mediante las determinaciones gravimétricas antes y después de finalizar el ensayo se calcula la tasa de transmisión de vapor de agua por unidad de área y diferencial de presión de vapor.

3.2.17. Coordenadas cromáticas

3.2.17.1. Líquidos

Se han determinado las coordenadas cromáticas, L^* , a^* y b^* , de los productos de tratamiento en estado líquido con un espectrofotómetro LCS-II de Minolta.

3.2.17.2. Substratos

Con un espectrofotómetro portátil Minolta CM 2500 D se midieron las coordenadas cromáticas de los materiales sin impregnar, impregnados y sometidos a exposición ultravioleta (apartado 3.2.21.). Además, para evaluar la eficacia *antigraffiti* de los dos tratamientos se determinaron los parámetros cromáticos de las superficies protegidas tras efectuar la limpieza (apartado 3.1.4.).

Las condiciones de medición, sobre muestras secas y en ambiente de laboratorio fueron: espacio de color $L^*a^*b^*$, iluminante D65 (luz diurna con radiación ultravioleta) y ángulo de observación de 10° . Los cambios cromáticos que experimentan las muestras tras la aplicación de los tratamientos protectores, también se expresaron con las variables luminosidad (L^*) y cromaticidad ($C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$), además de en términos de variación total de color, ΔE^* ($\Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$) **(6)**.

Del mismo modo, para cada una de las muestras se determinaron el índice de blancura o de blanco (IB, +100 el blanco puro y -100 el amarillo) y el índice de amarillo (IA, +100 y -100, representan el amarillo y el azul respectivamente, mientras que el valor 0 indica que el color es blanco) según la ASTM E313 **(7)**, siendo el ángulo de

observación de 2° y el iluminante C (luz diurna presente en un cielo nuboso, caracterizada como azul-blanca, que equivale a la luz difusa natural de día).

3.2.18. Brillo

Con un brillómetro portátil Minolta Multi Gloss 268 se midió el brillo de la superficies, sin tratar y tratadas, a 85°C. De las distintas geometrías empleadas en la determinación del brillo, es la de 85° la más sensible a las variaciones de las superficies poco brillantes (0-160 unidades de brillo, UB) **(8)**.

3.2.19. Viscosidad y tensión superficial

La viscosidad de los productos de tratamiento se ha determinado con un viscosímetro rotacional Visco Elite (Fungilab) a 100 rpm y 21,7°C, con el husillo L1 (el diseño de los husillos y los principios de medida del viscosímetro, se describen en las normas ISO 2555 e ISO 1652 **(9,10)**) y las tensiones superficiales con un tensiómetro Krüss K14, usando la técnica de Wilhelmy con una placa de platino

3.2.20. Ensayo hielo-deshielo

Para evaluar la resistencia de los materiales de construcción protegidos con los dos tratamientos *antigraffiti*, los substratos sin impregnar e impregnados (inmersión), han sido sometidos a 30 ciclos hielo-deshielo basados en la norma UNE 67-034 **(11)**, aunque con las modificaciones pertinentes de acuerdo a las características de los materiales ensayados. Primeramente las muestras se saturan en agua a temperatura ambiente durante 48 horas, a continuación se someten a ciclos de 24 horas que se inician tras la introducción de las muestras en un frigorífico a -18°C durante las 16 primeras horas, permaneciendo las 8 restantes en agua a 10°C. La cadencia fue de 5 días de ciclos, seguidos de dos días en agua a 10°C. Periódicamente, cada 3 ciclos, las muestras se pesan.

3.2.21. Exposición UV

Probetas de los distintos sustratos, impregnadas y sin impregnar, fueron expuestas a radiación ultravioleta A ($0,71 \text{ W/m}^2$ a 340 nm, máxima irradiación de la luz solar) en cámara QUV/spray (Q-Lab Corporation). El procedimiento de deterioro artificial se recoge en la norma ISO 4892-3 (12), siendo el número 2, el modo de exposición seleccionado. Éste establece ciclos periódicos de pulverización con agua durante la exposición UV continua. En cada ciclo se alternan 5 horas de exposición UV seca a una temperatura de patrón negro de $50^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ y una humedad relativa del aire del $10\% \pm 5\%$, seguido de 1 hora de pulverización de agua (con exposición continua a radiación) a una temperatura de patrón negro de $20^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$, siendo el tiempo de exposición seleccionado en el presente trabajo de 2000 horas. Todas las muestras antes y después del periodo de exposición se caracterizaron por FTIR/ATR. También se determinaron las posibles variaciones de los parámetros cromáticos.

Los dos tratamientos también expuestos a la radiación (aplicados sobre vidrios y portamuestras de aluminio) fueron retirados de la cámara a tiempos de exposición intermedios, 500, 1000 y 1500 horas y caracterizados estructuralmente a través de espectroscopía infrarroja de transmisión.

3.2.22. Exposición a SO₂

Muestras en polvo de los sustratos impregnados, de los de referencia sin impregnar y de los tratamientos (en cápsulas de aluminio), fueron expuestas durante 20 horas a 0,8 ppm ($2,3 \text{ mg/m}^3$) de SO₂ siendo la humedad relativa del 95% ($24,39 \text{ } \mu\text{g/m}^3$, máximo registrado en enero de 2009 en Madrid (13)).

La cámara consta de un único portamuestras a través del cual se hace circular la atmósfera reactiva. Esta atmósfera se crea mezclando aire seco y puro, obtenido con una serie de filtros que circula por dos vías, la primera conduce a un humidificador que satura el aire con vapor de agua a la temperatura ambiente (22°C) mantenida constante al estar el sistema sumergido en un tanque de agua, y la segunda a la cámara en la que se encuentran los tubos de permeación de SO₂.

Los sustratos fueron caracterizados a través de espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (DRIFT) y SEM/EDX, y los tratamientos además de por espectroscopía, por quimioluminiscencia

3.2.23. Análisis químicos

En el mortero de cal comercial se determinó el porcentaje de portlandita (Ca(OH)_2) y carbonato cálcico, por calcinación de la muestra a 500 y 1000°C (**14**). Se analizó, para garantizar la completa carbonatación de las probetas de mortero de cal, el contenido en cal libre de la fracción menor de 45 micras (**15**) y/o se realizó el test de la fenolftaleína (si el material se colorea de rosa no está carbonatado).

Se determinó la composición química del cemento Pórtland tipo CEM I 42,5 N, con el que se elaboraron las probetas de mortero de cemento, de acuerdo a las normas UNE-EN 196-2 y UNE 80243 (**14,15**). En el *antigraffiti* comercial se determinó el porcentaje de C, H y N con un microanalizador elemental HERAEUS CHN-O-RAPID y se analizó el contenido de flúor, mediante el método de Shöniger y la posterior valoración potenciométrica con nitrato de lantano utilizando el Titroprocesador Metrohm Titrand 808.

3.2.24. Granulometría

Se determinó la distribución de tamaño de partículas del mortero de cal comercial con una batería de tamices (2 mm, 1 mm, 500 μm , 212 μm , 125 μm , 90 μm y 45 μm).

3.2.25. Resistencias

En las probetas de mortero de cemento de dimensiones normalizadas 4x4x16 cm, se determinaron las resistencias a compresión y flexotracción de acuerdo a la norma UNE-EN 196-1 (**16**).

3.3. Protocolo del estudio

1. Caracterización de la composición, propiedades físicas (ángulo de contacto, color viscosidad y tensión superficial), estructura (FTIR, RMN y Raman), estabilidad (TG-DSC y quimioluminiscencia) y durabilidad (FTIR y quimioluminiscencia) de los *antigraffiti*.
2. Caracterización de los sustratos antes de ser impregnados con los *antigraffiti*: composición (DRX, FTIR), propiedades físicas (color, brillo, porosidad accesible al mercurio) e hídricas (porosidad accesible al agua, saturación, permeabilidad, absorción de agua a baja presión, absorción de la gota, ángulo de contacto).
3. Impregnación de los sustratos con los dos *antigraffiti* tal y como se describe en el apartado 3.1.3.
4. Caracterización de las propiedades físicas e hídricas de los materiales de construcción tras ser impregnados con los *antigraffiti* (descritas en el punto 2 de este apartado).
5. Determinación de la profundidad de penetración de los tratamientos protectores (BSE/EDX y micro-Raman).
6. Estudio de la interacción de los sustratos en polvo con los tratamientos (FTIR, RMN, BET y TG-DSC) y determinación de los centros activos de la superficies (IGC-ID).
7. Durabilidad de los sustratos impregnados con los *antigraffiti* y sin impregnar frente a ciclos hielo-deshielo (variación de masa, absorción de la gota), exposición a SO₂ (FTIR, SEM) y radiación UV (FTIR, color).
8. Pintada de las probetas protegidas con los dos *antigraffiti* y limpieza de las mismas de acuerdo con lo descrito en el apartado 3.1.4.
9. Evaluación de la aptitud frente a la limpieza de las pintadas de las distintas superficies (coordenadas cromáticas) y permanencia de la hidro-repelencia (ángulo de contacto).

BIBLIOGRAFÍA

1. UNE-EN 1015-3:2000. Métodos de ensayo para morteros de albañilería. Parte 3: Determinación de la consistencia del mortero fresco (por la mesa de sacudidas)
2. RILEM Commision 25-PEM Protection et Érosion des Monuments. Test No. I. 1. Porosity accesible to water. Recommandations provisoires. *Materiaux et Constructions* 13 (75), pp. 177-179. Paris, 1980
3. RILEM Commision 25-PEM Protection et Érosion des Monuments. Test No. II. 8b. Water drop absorption. Recommandations provisoires. *Materiaux et Constructions* 13(75), pp. 177-179. Paris, 1980
4. RILEM Commision 25-PEM Protection et Érosion des Monuments. Test No. II. 4. Water absorption under low pressure (pipe method). *Recommandations provisoires. Materiaux et Constructions* 13(75), pp. 201-205. Paris, 1980
5. ASTM E104-85: 1996. Standard practice for maintaining constant relative humidity by means of aqueous solutions
6. Commission Internationale de l'Eclairage (CIE). Colorimetry. Bureau central de la CIE. Paris, 1986
7. ASTM E313: 2000 Standard Practice for Calculating Yellowness and Whiteness Indices from Instrumentally measure Color Coordinates
8. http://se.konicaminolta.us/products/product_brochures/Multi_Gloss_268.pdf
9. ISO 2555: 1989. Plastics - Resins in the liquid state or as emulsions or dispersions. Determination of apparent viscosity by the Brookfield Test method
10. ISO 1652: 2004. Rubber latex-Determination of apparent viscosity by the Brookfield test method
11. UNE 67-034:1986. Tejas de arcilla cocida. Ensayo de helacidad
12. ISO 4892-3:2006. Plastics-Methods of exposure to laboratory light sources - Part 3: Fluorescent UV lamps
13. <http://www.mambiente.munimadrid.es/opencms/opencms/calair/consulta/resultGases.html>
14. UNE -EN 196-2:2006. Métodos de ensayos de cemento. Parte 2: Análisis químicos de cementos
15. UNE 80243:2002. Métodos de ensayo de cementos. Análisis químico. Determinación del óxido de calcio libre. Método del etilenglicol
16. UNE-EN 196-1: 2005. Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas

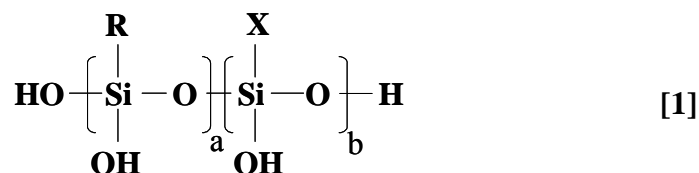
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. TRATAMIENTOS ANTIGRAFFITI

Los dos tratamientos *antigraffiti* seleccionados en el presente estudio fueron caracterizados, química, física y estructuralmente. También se evaluó su estabilidad térmica y fotoquímica.

El producto comercial (Protectosil Antigraffiti ®) es un fluoroalquilsiloxano en base agua libre de compuestos orgánicos volátiles. Su análisis químico revela un elevado contenido en F (48,6% masa), siendo el de C del 26,17% en masa, el de H del 2,11% y el de N del 2,63%. El análisis de SiO₂ que proporciona el fabricante es del 2,1% en masa.

Se trata de un tratamiento hidrófobo y oleófobo (repele las pinturas tanto en base agua como en base disolvente facilitando la limpieza de los substratos), con un tamaño de partícula del sol de aproximadamente 40 nm, razón por la que no penetra profundamente en la mayor parte de los substratos. La fórmula general del *antigraffiti* [1] se muestra a continuación, siendo R la cadena fluorada (1,2).



El resto de detalles de la formulación del producto comercial son propiedad del fabricante y no están disponibles.

Los fluoroalquilalcoxisilanos y sus correspondientes policondensados generalmente no se usan en su forma concentrada, porque son productos extremadamente caros además de no ser solubles en agua. Para preparar soluciones estables se emplean disolventes orgánicos, que plantean problemas ecológicos y de seguridad en el trabajo que han conducido al desarrollo de sistemas en base agua con bajos contenidos en compuestos orgánicos volátiles, como el Protectosil Antigraffiti ®. Para garantizar la solubilidad de estos productos en agua, se incorporan a su

formulación un relativamente alto contenido de grupos aminoalquil (si es demasiado elevado es contraproducente por sus propiedades hidrofílicas) (3).

El *antigraffiti* sintetizado en el Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC) mediante el método desarrollado por Oteo, J.L. *et al.* (4), es un silicato modificado orgánicamente (Ormosil), formado a partir de una cadena polimérica (polidimetil siloxano, PDMS) y dos alcóxidos formadores de red (propóxido de Zr, TPOZ, y metil trietoxi silano, MTES), disueltos en n-propanol. El análisis de EDX del Ormosil revela que el porcentaje de Si atómico alcanza el 31,93% y el de Zr es de tan sólo un 1,40%.

4.1.1. Caracterización físico-química

Algunas de las principales características físicas de los dos *antigraffiti* en estado líquido se recogen en la Tabla IV.1.1.

En relación a los parámetros cromáticos, se caracteriza el Protectosil por su color amarillento señalado por el alto valor de la coordenada b^* (17,86), destacando el Ormosil por su mayor luminosidad ($L^*=98,2$), si bien en ambos casos es elevada (escala de 0 a 100).

La viscosidad de ambos productos es similar y baja a temperatura ambiente (fluidos no newtonianos). La tensión superficial del Protectosil es inferior a la del Ormosil. En la bibliografía se identifican energías superficiales entre 10 y 13 mN/m en polímeros con cadenas laterales semifluoradas en los que la separación de las microfases alquil y fluoraoalquil de las cadenas laterales, provoca la formación de superficies altamente ordenadas con un incremento de grupos CF_3 en la parte más superficial (5), similares a la del Protectosil.

4.1.1.1. Ángulo de contacto dinámico

Se determinaron los ángulos de contacto de avance y retroceso de los dos tratamientos protectores (Tabla IV.1.2.) impregnados sobre vidrios de 1 mm de espesor

mediante inmersión y giro (1 minuto) y dejados secar a temperatura ambiente. El vidrio se utilizó como referencia.

Tabla IV.1.1.- Propiedades físico-químicas de los antigraffiti

	Disolvente	Coordenadas cromáticas	Viscosidad ¹ , cp (100 rpm)	Viscosidad ¹ , cp (200 rpm)	Tensión superficial mN/m
Protectosil	agua	L*=87,49 a*=1,79 b*=17,86	4,2 [*]	6,5 [*]	14,77
Ormosil	n-propanol	L*=98,02 a*=0,40 b*=-1,42	4,6 [^]	6,8 [^]	22,12

¹ husillo L1

* 22°C

^ 20°C

De los dos tratamientos protectores, es el Protectosil, el que incrementa en mayor medida el ángulo de avance del vidrio, mientras que el Ormosil provoca un mayor ascenso del ángulo de retroceso. Coinciden los resultados del primero de los ángulos, en los vidrios impregnados con Protectosil y Ormosil, respectivamente, con los de superficies puras a base de CF₃ (120°) y CH₃ (111°) encontrados en la literatura (6).

Tabla IV.1.2.- Ángulo de contacto dinámico de avance y retroceso de los dos tratamientos antigraffiti y del material de referencia (vidrio)

	Θ _a (°)	Θ _r (°)	Θ _h (°)
Vidrio	42,31 ± 0,54	35,00 ± 1,58	7,31 ± 2,12
Protectosil	121,45 ± 7,56	56,20 ± 4,97	65,26 ± 11,95
Ormosil	108,93 ± 5,40	84,44 ± 1,75	24,48 ± 5,88

Ameduri, B. *et al.* (7) y Jeong, H-J. *et al.* (8) determinan que la incorporación de unidades fluoradas en geles híbridos, permite la obtención de ángulos de contacto superiores a los de recubrimientos análogos sin fluorar. Además Brugnara, M. *et al.* (9) señalan que los polímeros con largas cadenas fluoradas, poseen mayores ángulos de

avance que los caracterizados por la presencia de cadenas cortas laterales, pero con más grupos CF_3 (la función química más hidrofóbica), si bien estos últimos poseen mayores ángulos de retroceso. Este fenómeno es interpretado, considerando la fuerza espontánea que expone las porciones más hidrofóbicas de la molécula al aire, para obtener una energía libre interfacial más baja. Así, cuando las cadenas son largas y flexibles, los grupos más polares se orientan hacia la superficie, mientras que si las cadenas hidrofóbicas son cortas, este fenómeno empuja a la porción polar de la molécula hacia el interior del material, eliminando los grupos polares de la superficie. Como consecuencia, mayor es la histéresis para largas cadenas laterales que para cortas, como ocurre con los vidrios impregnados con Protectosil. Sólo cuando los grupos fuertemente hidrofóbicos son dominantes en la superficie el ángulo de retroceso puede aumentar (9).

Por tanto, si bien el ángulo de avance se relaciona con las regiones de las superficies más hidrofóbicas (9) el de retroceso lo hace con las más hidrofílicas, donde se produce la absorción de agua. Por tanto, es posible establecer a la vista de los resultados el superior comportamiento del Ormosil frente al Protectosil en la hidrofugación de los vidrios.

4.1.2. Caracterización estructural

4.1.2.1. Espectroscopía infrarroja de reflexión total atenuada (ATR-IR)

4.1.2.1.1. Producto comercial

En la Figura 4.1.1. se muestran los espectros infrarrojos (ATR) del *antigraffiti* comercial, líquido y reticulado a temperatura ambiente sobre vidrio de reloj (24 horas) y en la Tabla IV.1.3. la asignación de cada una de las bandas.

Puesto que el producto está disuelto en agua, el espectro presenta una banda muy ancha en la zona de tensión OH ($4000\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$), así como una banda aguda en la zona de deformación OH con máximo a 1636 cm^{-1} (10). El resto de las bandas presentan una intensidad moderada o baja. Las que aparecen entre 1250 y 1000 cm^{-1} se asocian a las vibraciones Si-O-Si y C-F (8). La de 1445 cm^{-1} corresponde a la deformación asimétrica

en el plano de grupos CH_2 (tijereteo, “scissoring”) **(8)** y las registradas entre 1365 y 1209 cm^{-1} se asignan a las vibraciones de tensión C-F **(11)**. En la región 1000 - 1200 cm^{-1} , aparecen las bandas de vibración de tensión de las diferentes unidades Si-O **(12,13)**.

En el espectro del producto seco se identifican las mismas señales que en la muestra líquida, intensificadas debido a la pérdida del agua por evaporación, y otras nuevas. Así, se distingue la presencia de pequeñas bandas de absorción a 2951 y 2918 cm^{-1} que corresponden a los modos de vibración asimétrica y simétrica CH **(9)**, dos nuevas señales a 1660 y 1587 cm^{-1} atribuidas respectivamente a la tensión CO y a la deformación NH_2 , de los grupos amida **(14)** y las bandas de frecuencia inferior a 1000 cm^{-1} . La de 949 cm^{-1} corresponde a enlaces Si-OH **(15)**. Las de deformación simétrica C-F se registran a 897 , 706 y 697 cm^{-1} **(11)**. Las de tensión Si-C también aparecen en esta región, entre 897 y 808 cm^{-1} **(15)**. Esta última banda (808 cm^{-1}) se asigna también a la tensión simétrica Si-O, al igual que la banda a 780 cm^{-1} **(8)**. Por último, las señales a 746 y 731 cm^{-1} son producto de las vibraciones de deformación Si-O-Si **(16)**.

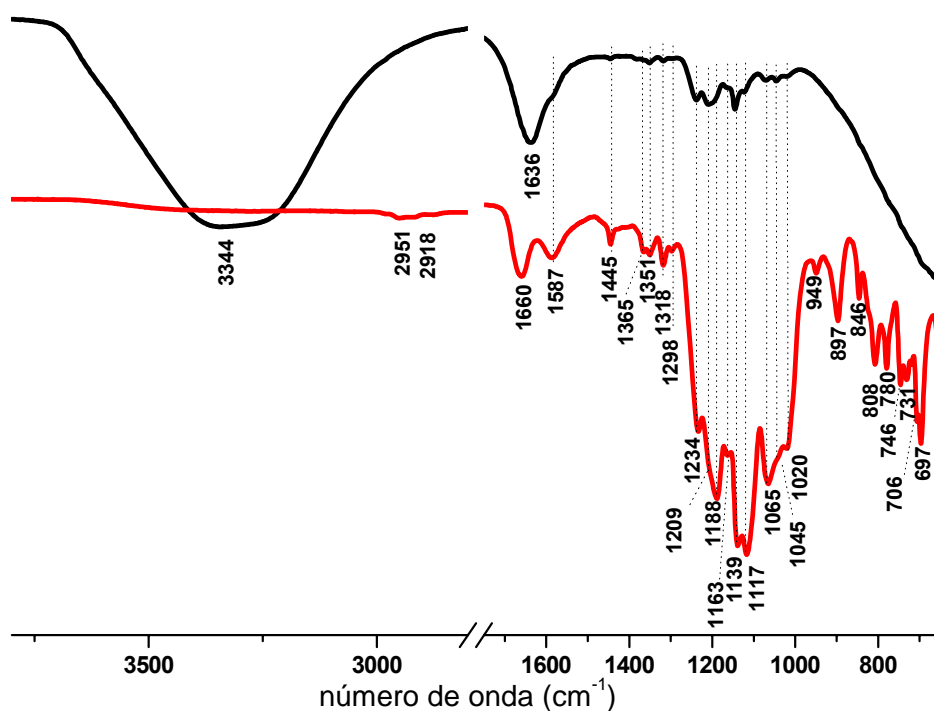


Figura 4.1.1.- Espectros ATR del Protectosil líquido (negro) y seco (rojo)

Tabla IV.1.3.- Asignación de las bandas de los espectros ATR del Protectosil líquido y seco.
 δ =deformación, ν =tensión, a = asimétrica y s =simétrica

líquido	seco	grupo funcional	Ref.	líquido	seco	grupo funcional	Ref.
número de onda (cm^{-1})	número de onda (cm^{-1})			número de onda (cm^{-1})	número de onda (cm^{-1})		
3344		ν OH	(10)	1139	1139	νa Si-O-Si	(12,13)
2951		ν CH	(8)	1117	1117	νa Si-O-Si	(12,13)
2918		ν CH	(8)	1065	1065	νa Si-O-Si	(12,13)
1660		ν C=O	(14)	1045	1045	νa Si-O-Si	(12,13)
1636		δ OH	(10)	1020	1020	νa Si-O-Si	(12,13)
1587	1587	δ NH ₂	(14)		949	Si-OH	(15)
1445	1445	δ CH ₂	(8)		897	δ C-F/ ν Si-C	(11)/(15)
1365	1365	ν C-F	(11)		846	ν Si-C	(15)
1351	1351	ν C-F			808	νs Si-O-Si/ ν Si-C	(8)/(15)
1318	1318	ν C-F	(11)		780	νs Si-O-Si	(8)
1298	1298	ν C-F			746	νs Si-O-Si	(16)
1234	1234	ν C-F	(11)		731	νs Si-O-Si	(16)
1209	1209	ν C-F	(11)		706	δ C-F	(11)
1188	1188	νa Si-O-Si	(12)		697	δ C-F	(11)
1163	1163	νa Si-O-Si	(12,13)				

4.1.2.1.2. Ormosil

Los espectros infrarrojos del Ormosil, antes y después de melificar, se muestran en la Figura 4.1.2. y en la Tabla IV.1.4. se indican las asignaciones de las distintas bandas.

En el espectro del sol se distinguen en el campo de las altas frecuencias, una banda ancha con máximo a 3341 cm^{-1} , característica de las vibraciones de tensión de los grupos OH, ausente en el espectro del gel y señales entre $2950\text{-}2900 \text{ cm}^{-1}$, atribuidas a la tensión de los grupos CH₂ y CH₃ (17). Las de deformación de estos últimos, se localizan alrededor de los $1400\text{-}1450 \text{ cm}^{-1}$ (18).

La banda intensa y aguda a 1259 cm^{-1} corresponde a la vibración de deformación simétrica C-H (Si-CH₃) del PDMS y del MTES (18,19).

Los pequeños hombros a 1232 y 1167 cm^{-1} se asignan a la vibración de deformación simétrica en el plano (“rocking”) de grupos CH_3 (**20**) y el que aparece a 1152 cm^{-1} a la vibración de tensión Zr-O-Si (del propóxido de Zr) (**21**).

Las bandas del sol entre 1080 y 1051 cm^{-1} son características de la tensión de enlaces Si-O-Si y Si-O-C (**16,17,22**). El perfil del espectro infrarrojo en esta región se modifica (desaparecen las señales a 1080 y 1051 cm^{-1} , y la de 1069 cm^{-1} disminuye de intensidad), señalando la diferente condensación de las unidades siloxanas.

Otros cambios importantes que se observan, son la desaparición de la banda del disolvente (n-propanol, deformación C-H) a 968 cm^{-1} (**17,21**) y la del etanol libre generado por hidrólisis a 880 cm^{-1} (**17**), que se evaporan durante el proceso de gelificación y secado.

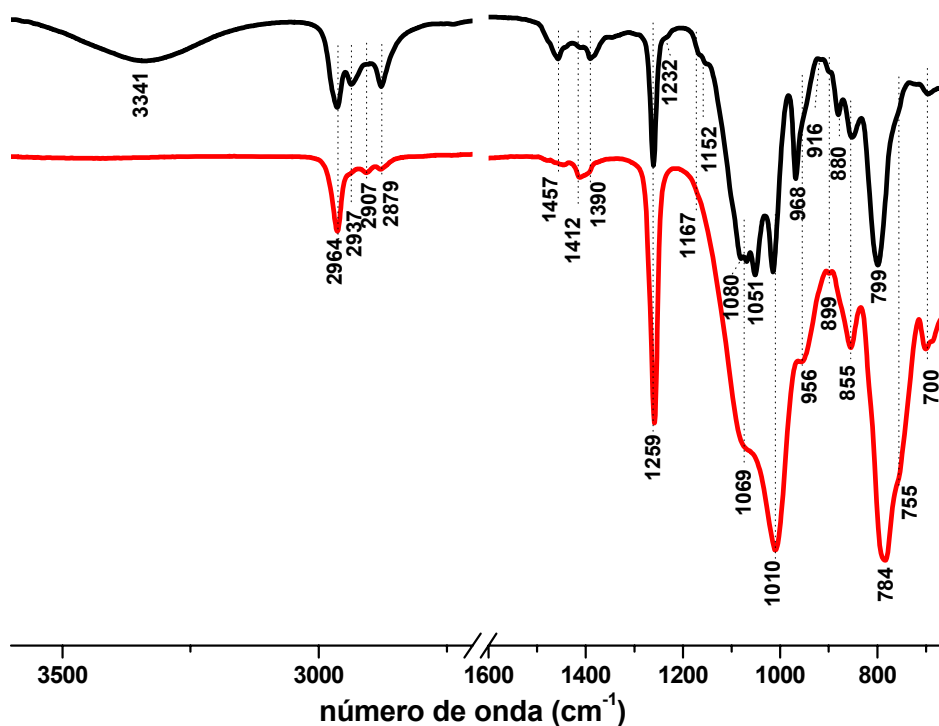


Figura 4.1.2.- Espectros ATR del Ormosil líquido (negro) y seco (rojo)

Los hombros a 956, 916 y 899 cm^{-1} corresponden fundamentalmente a enlaces Si-OH (**17,19,22**). La banda característica del enlace Zr-O-Si se localiza de acuerdo a Alhooshani, K. *et al.* (**23**) y Del Monte, F. *et al.* (**24**) a 956 cm^{-1} .

La banda a 855 cm^{-1} , presente en ambos espectros, corresponde a la vibración de tensión Si-C de un átomo de Si terminal de la cadena principal del PDMS, en el que tal átomo está unido a una molécula de MTES hidrolizada, a través de un O, formando un nuevo enlace siloxano (lo que indica la formación de la red híbrida) (**18**), y/o al “rocking” CH_3 del PDMS (**25**).

La intensa banda a 799 cm^{-1} , correspondiente tanto a la tensión asimétrica de enlaces Si-C en el PDMS (**18**) como a la simétrica Si-O-Si (**26**), se desplaza a frecuencias más bajas (784 cm^{-1}) y se ensancha por la intensificación del hombro a 755 cm^{-1} , también asociado a la vibración de grupos Si- CH_3 (**27**) y Si-O-Si (**22**). A 700 cm^{-1} se localiza la banda de tensión simétrica Si-C (**17**).

4.1.2.1. Espectroscopía Raman

4.1.2.2.1. Producto comercial

En el espectro FT-Raman del Protectosil líquido (Figura 4.1.3) se identifican las bandas de los grupos OH a 3211 y 1645 cm^{-1} y las de los grupos alquilo a 2935 cm^{-1} (tensión C-H) y 1454 cm^{-1} (deformación asimétrica en el plano, “scissoring” CH_2) (**25**). Las débiles bandas a 1075 y 1196 cm^{-1} se atribuyen a la vibración de tensión asimétrica Si-O (**25**) y las que aparecen a 795, 751 y 600 cm^{-1} se asignan a las de tensión simétrica (**24,27**). La intensa y ancha señal a 450 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de deformación Si-O-Si (**28**). Las señales a 1354 y 714 cm^{-1} son características de las vibraciones C-F (**29**).

Tras la evaporación del agua (desaparición de la señal a 3211 cm^{-1}) se registran en el espectro micro-Raman prácticamente las mismas señales, con ligeras diferencias de posición, aun cuando la intensidad del espectro líquido es muy baja. Las principales

modificaciones se observan a bajas frecuencias, con la aparición de dos nuevas bandas de deformación Si-O a 384 y 315 cm^{-1} (Figura 4.1.3.) (30).

*Tabla IV.1.4.- Asignación de las bandas de los espectros ATR del Ormosil líquido y seco.
 δ =deformación, ν =tensión, a = asimétrica y s =simétrica*

líquido	seco	grupo funcional	Ref.	líquido	seco	grupo funcional	Ref.
número de onda (cm^{-1})	número de onda (cm^{-1})			número de onda (cm^{-1})	número de onda (cm^{-1})		
3341		ν OH		1069	1069	ν_a Si-O-Si ν_s Si-O-C	(8,17)
2964	2964	ν_a CH ₃	(17)	1051		ν_a Si-O-Si ν_s Si-O-C	(8,17)
2937	2937	ν_a CH ₂	(17)	1010	1010	ν_a Si-O-Si	(17)
2907	2907	ν_s CH ₃	(17)	968		δ CH (n.-propanol)	(17,21)
2879	2879	ν_s CH ₃	(17)	956	956	ν Si-OH/ Zr-O-Si	(22 /23,24)
1457	1457	δ_a CH ₂	(18)	916		Si-OH	(19)
1412	1412	δ_a CH ₃	(18)	899	899	ν_a Si-O (Si-OH)	(17)
1390	1390	δ_s CH ₃	(18)	880		etanol	(17)
1259	1259	δ_s CH ₃	(18,19)	855	855	ν Si-C/ δ_s CH ₃ rocking	(18)/(25)
1232		δ_s CH ₃		799	784	ν_a Si-C, ν_s Si-O-Si	(18)/(26)
1167	1167	δ_s CH ₃ (rocking)	(20)	755	755	ν_s Si-O-Si, ν Si-C	(22)/(27)
1152		propóxido de Zr	(21)	700	700	ν_s Si-C	(17)
1080		ν_a Si-O-Si, ν_s Si-O-C	(17)				

4.1.2.1.2. Ormosil

Se muestra en la Figura 4.1.4. el espectro Raman del Ormosil gelificado, donde se distinguen fundamentalmente las bandas de los grupos CH₃ a 2969, 2910 cm^{-1}

(tensión simétrica (**31**)), 1415 cm^{-1} (deformación asimétrica (**31**)), 1269 cm^{-1} (deformación simétrica) y 860 cm^{-1} (deformación simétrica en el plano, “rocking” (**32**)). Las señales a 788 y 762 cm^{-1} se asignan a las vibraciones de tensión simétrica Si-O-Si y/o asimétrica Si-C (**25,33**). A 707 cm^{-1} , se registra la banda de vibración Si-C (**31,34**) y a 488 cm^{-1} la de deformación Si-O-Si (**34**).

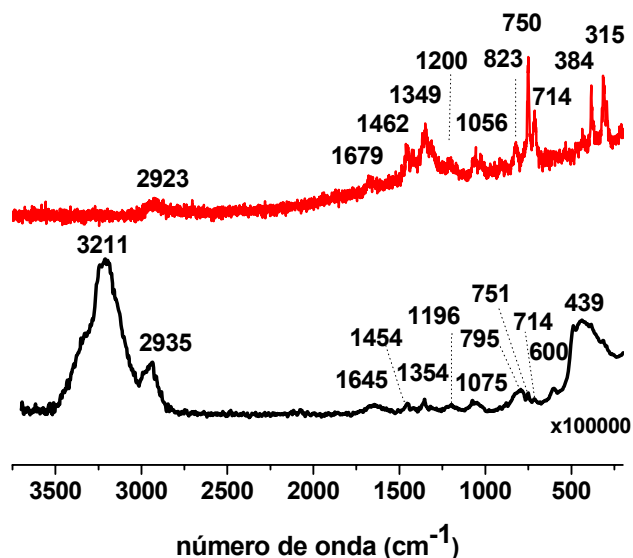


Figura 4.1.3.- Espectros Raman del Protectosil líquido (negro) y seco (rojo)

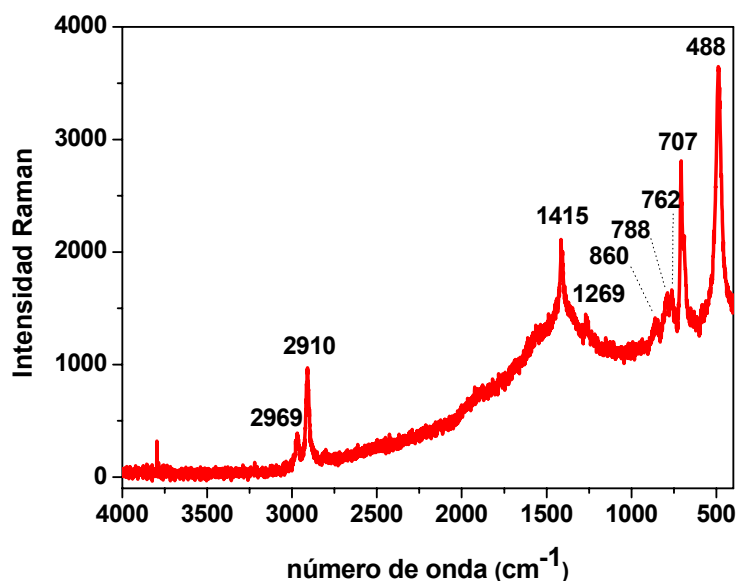


Figura 4.1.4.- Espectro micro-Raman del Ormosil gelificado

4.1.2.2. Resonancia magnética nuclear RMN MAS

De forma complementaria a los estudios de espectroscopía infrarroja y Raman, los dos *antigraffiti* se caracterizaron estructuralmente a través de resonancia magnética nuclear de los núcleos de ^{13}C , ^{29}Si , ^{19}F (únicamente el Protectosil), y ^1H (sólo productos secos).

4.1.2.3.1. Producto comercial

4.1.2.3.1.1. ^{29}Si RMN

En la Figura 4.1.5. se muestran los espectros de ^{29}Si RMN del Protectosil líquido y reticulado. La señal más intensa a -67,8 ppm del *antigraffiti* líquido corresponde a estructuras tridimensionales $\text{T}^3(\text{R}'\text{Si}(\text{OSi})_3)$, que señalan que el producto se encuentra en gran parte polimerizado (7). Tras la evaporación de la base acuosa siguen representadas estas unidades (-69,4 ppm) y las T^2 (-58,9 ppm) (7) (presencia de OH residuales unidos a los átomos de Si), mientras que el resto de bandas que se distinguen en el espectro del producto líquido, a -6 (D^0), -39,8 (T^0) y -49 ppm (T^1) (35), desaparecen, estas dos últimas producto de la condensación del oligómero (Tabla IV.1.5.).

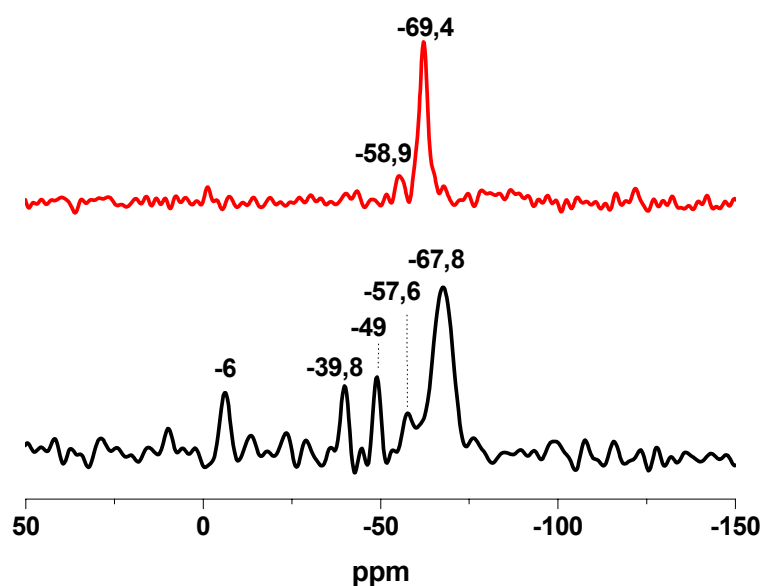


Figura 4.1.5.- Espectros ^{29}Si RMN del Protectosil líquido (negro) y seco (rojo)

Tabla IV.1.5.- Asignación de las bandas de ^{29}Si RMN del Protectosil líquido y seco

Protectosil líquido	-6	-39,8	-49	-57,6	-67,8
Protectosil seco		-	-	-58,9	-69,4
asignación	D^0 $\text{R}_2'\text{Si}(\text{OR})_2$	T^0 $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$	T^1 $\text{R}'\text{Si}(\text{OSi})(\text{OR})_2$	T^2 $\text{R}'\text{Si}(\text{OSi})_2\text{OR}$	T^3 $\text{R}'\text{Si}(\text{OSi})_3$

4.1.2.3.1.2. ^{13}C RMN

En el espectro de resonancia ^{13}C del producto líquido (Figura 4.1.6.), las señales más intensas a 57,8 (SiOCH_2 , **(36)**) y 17,2 ppm (OCH_2CH_3 , **(36)**), son características del etanol formado durante la reacción de hidrólisis **(37)**. Las resonancias a 170,5 y 110,9 ppm se asignan respectivamente a los grupos carbonil de la amida **(38,39)** y a los átomos de C de la porción fluorocarbonada **(7)**. Las pequeñas resonancias a 37,8 y 24,7 ppm se atribuyen a átomos de C, unidos a grupos fluorados (CH_2CF_2 , **(7)**) y a otros átomos de C (SiCH_2CH_2) **(40)**, respectivamente. Como el enlace Si-C es el menos estable de todos los enlaces típicos en un polímero siloxano, con una energía de enlace de 306 kJ/mol, y la naturaleza fuertemente electronegativa del F los desestabiliza, deben existir un mínimo de dos C espaciadores entre los átomos de F y el esqueleto siloxano **(13)**.

Tras la polimerización del tratamiento desaparecen las señales del etanol, y las de las unidades fluoradas aparecen más diferenciadas e intensificadas (CF_2 entre 120,3-108,2 ppm y CF_3 , 118,2). Además se hacen visibles dos nuevos picos a 9,7 y 1,9 ppm (SiCH_2 , **(7,41)**).

Tabla IV.1.6.- Asignación de las bandas de ^{13}C RMN del Protectosil líquido y seco

Protectosil líquido	170,5	110,9	57,8	37,8	24,7	17,2		
Protectosil seco	169,4	120,3-108,2	-	37	24,3	-	9,7	1,9
asignación	CO	CF_2, CF_3	OCH_2	CH_2CF_2	SiCH_2CH_2	OCH_2CH_3	SiCH_2	SiCH_2

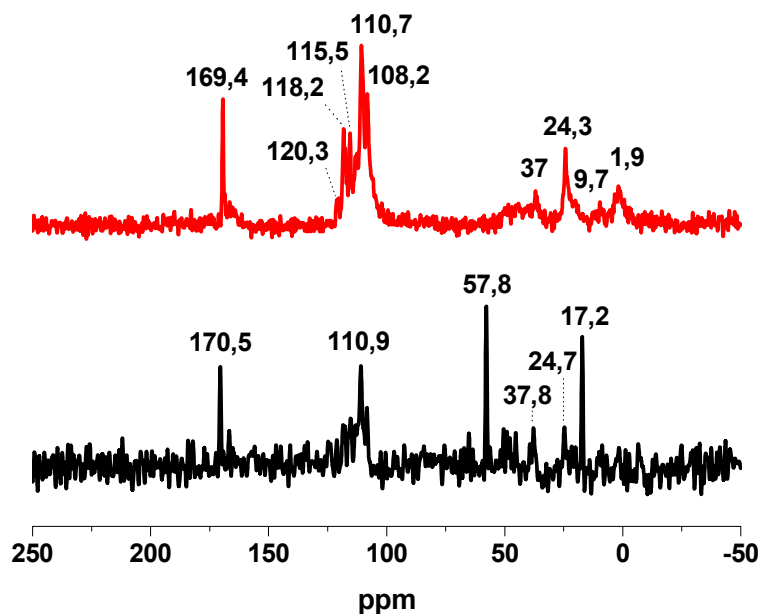


Figura 4.1.6.- Espectros ^{13}C RMN del Protectosil líquido (negro) y reticulado (rojo)

4.1.2.3.1.3. ^{19}F RMN

La posición de las señales de los grupos fluorados no varía tras la evaporación del agua (Figura 4.1.7.). Así en ambos espectros, la señal a -82,7 ppm corresponde a grupos CF_3CF_2 , y el resto se asignan a distintas posiciones de los grupos CF_2 : CF_3CF_2 (-127,8, -127,4 ppm), CF_2CF_2 (-124, -123,8 ppm) y a CF_2CH_2 (-117,2 , -116,7 ppm) (Tabla IV.1.7.) (7).

Tabla IV.1.7.- Asignación de las bandas de ^{19}F RMN del Protectosil líquido y seco

Protectosil líquido	-82,7	-116,7	-123	-124	-127,8
Protectosil seco	-82,7	-117,2	-123,8	123,8	-127,4
asignación	CF_3CF_2	CF_2CH_2	$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$	$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$	CF_3CF_2

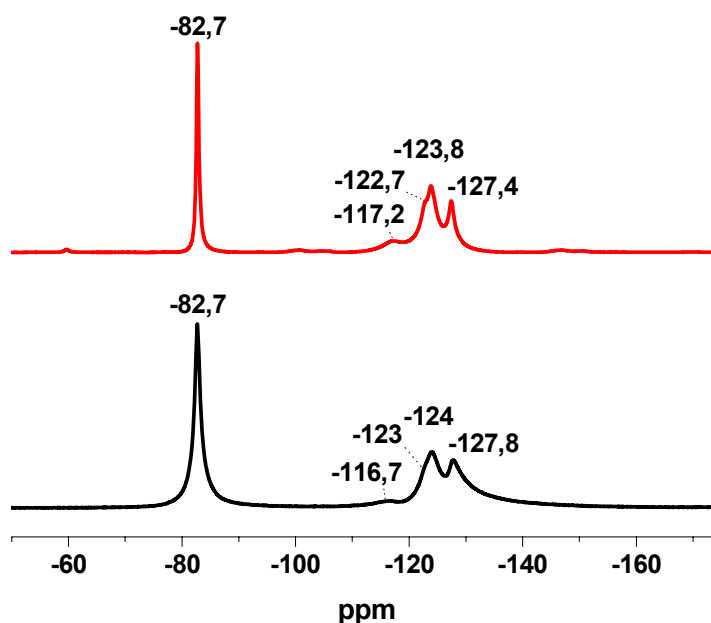


Figura 4.1.7.- Espectros ^{19}F RMN del Protectosil líquido (negro) y seco (rojo)

4.1.2.3.1.4. ^1H RMN

En el espectro de resonancia magnética del protón del *antigraffiti* polimerizado, se distinguen cuatro señales (Figura 4.1.8.). La más intensa a 7,95 ppm corresponde a los H de los grupos amida (**38**) y la de 5,73 ppm se asigna a los grupos silanoles (**42,43**). Las resonancias a 2,68 y 1,64 ppm son características de los grupos CH_2 , CF_2CH_2 (**7,44**) y SiCH_2CH_2 respectivamente (**45**) (Tabla IV.1.8.).

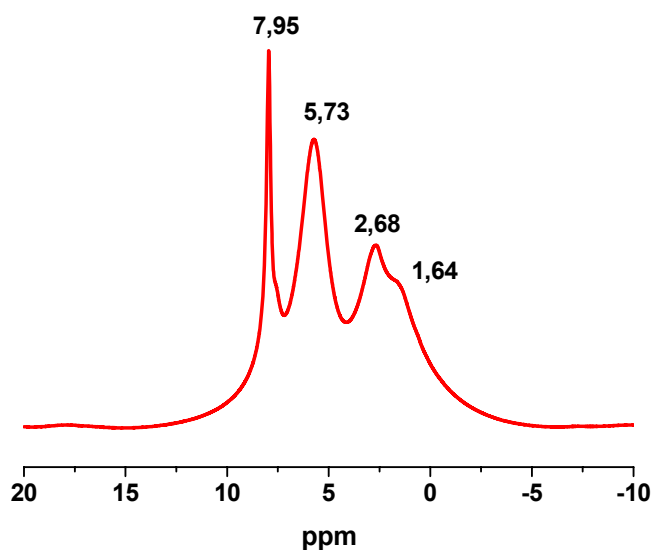


Figura 4.1.8.- Espectro ^1H RMN del Protectosil seco

Tabla IV.1.8.- Asignación de las bandas de ^1H RMN del Protectosil seco

Protectosil seco	7,95	5,73	2,68	1,64
asignación	NH	SiOH	CF_2CH_2	SiCH_2CH_2

4.1.2.2.2. Ormosil

4.1.2.2.2.1. ^{29}Si RMN

En la Figura 4.1.9. se muestran los espectros ^{29}Si RMN del Ormosil antes y después de gelificar, en los que las señales que aparecen son debidas a átomos de Si en unidades T y D. Así, la señal más intensa -22,5 ppm es asignada a unidades D^2 ($\text{R}_2'\text{Si}(\text{OSi})_2$) de las largas cadenas de PDMS (principales átomos de Si del esqueleto del PDMS unidos a sólo dos átomos de C), al igual que la de -19,9 ppm (cerca de puntos de entrecruzamiento) (46). Tras la gelificación, se observa la desaparición de la señal a -5 ppm (D^0 , $\text{R}_2'\text{Si}(\text{OR})_2$ (35)) y la disminución de la de -13,4 ppm (D^1 , $\text{R}_2'\text{Si}(\text{OSi})\text{OR}$ (35)), esta última característica de los átomos de Si terminales unidos a grupos hidroxilo del PDMS (47). La asociada a unidades T^1 , a -51,5 ppm (35), también desaparece, disminuyendo la intensidad de la señal de las estructuras T^2 (del MTES parcialmente hidrolizado) y aumentando la de las T^3 (35) (MTES completamente hidrolizado) (Tabla IV.1.9.).

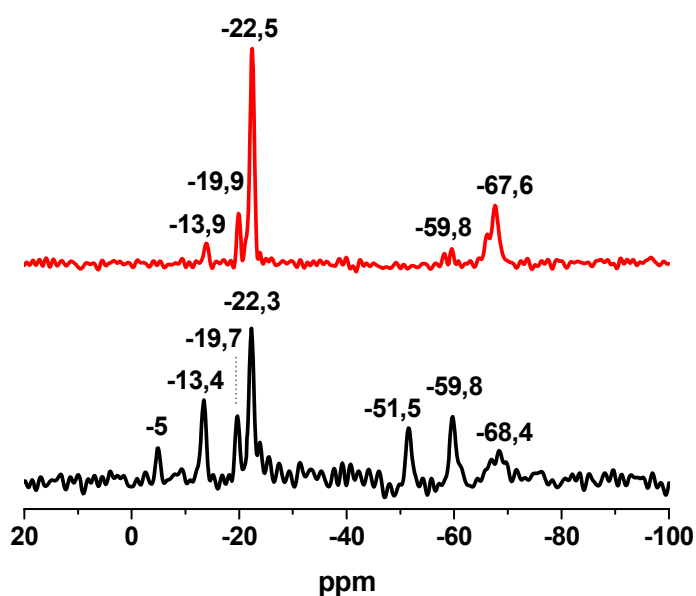
Figura 4.1.9.- Espectros ^{29}Si RMN del Ormosil líquido (negro) y reticulado (rojo)

Tabla IV.1.9.- Asignación de las bandas de ^{29}Si RMN del Ormosil líquido y reticulado

Ormosil líquido	-5	-13,4	-19,7	-22,3	-51,5	-59,8	-68,4
Ormosil reticulado	-	-13,9	-19,9	-22,5	-	-59,8	-67,6
asignación	D ⁰ R ₂ 'Si(OR) ₂	D ¹ R ₂ 'Si(OSi)OR	PDMS cíclico o D ²	D ² R ₂ 'Si(OSi) ₂	T ¹ R'Si(OSi)(OR) ₂	T ² R'Si(OSi) ₂ OR	T ³ R'Si(OSi) ₃

4.1.2.2.2. ^{13}C RMN

A continuación se muestran los espectros de ^{13}C RMN del Ormosil (Figura 4.1.10.). El material híbrido exhibe inicialmente las siguientes señales: a 63,6 ppm (C-OH (**26**)), 57,2 ppm ((SiOCH₂CH₃ (**36**)), 25,7 ppm (SiCH₂CH₂ (**36**)), 17,8 ppm (SiOCH₂CH₃ (**36**)), 9,9 ppm (SiCH₂ (**36**)), 0,2 ppm (SiCH₃ (**7**)) y -1,6 ppm (SiCH₃). El curado a temperatura ambiente provoca la desaparición de las señales atribuidas a los C de los grupos alcoxi (57,2 y 17,8 ppm), la disminución de la resonancia a 9,9 ppm y el significativo aumento de intensidad de los picos correspondientes a las unidades SiCH₃, a 0,81 (**48**) y -2,71 ppm (**49**) (Tabla IV.1.10.).

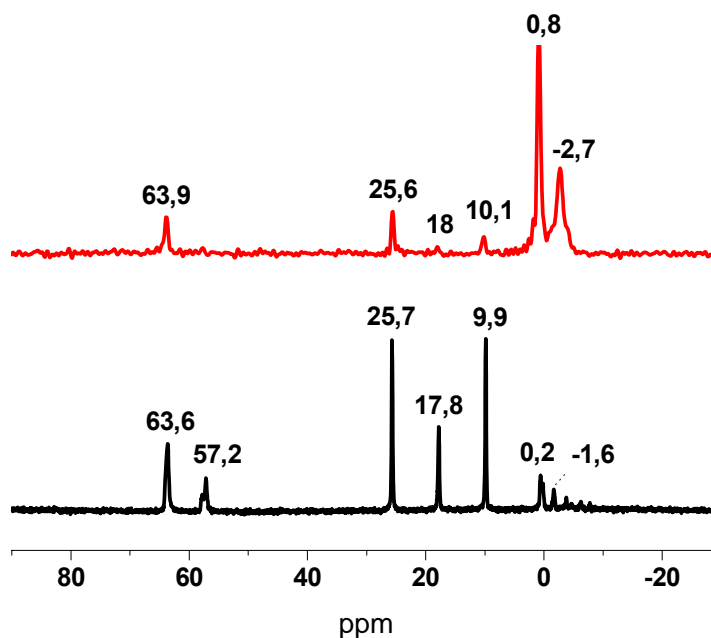
Figura 4.1.10.- Espectros ^{13}C RMN del Ormosil líquido (negro) y reticulado (rojo)

Tabla IV.1.10.- Asignación de las bandas de ^{13}C RMN del Ormosil líquido y reticulado

Ormosil líquido	63,6	57,2	25,7	17,8	9,9		0,2	-1,6	
Ormosil reticulado	63,9		25,6		10,1	0,8		-0,9	-2,7
asignación	C-OH	$\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$	SiCH_2CH_2	$\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$	SiCH_2	SiCH_3	SiCH_3	SiCH_3	SiCH_3

4.1.2.3.2.3. ^1H RMN

El espectro ^1H RMN (Figura 4.1.11. y Tabla IV.1.11.) del Ormosil seco muestra cuatro resonancias, la más intensa a -0,51 ppm corresponde a los protones de los grupos metilo del PDMS (**50,51**). El resto de señales a 0,31, 0,95 y 3 ppm, se asignan a los protones de los grupos SiCH_2 (**52**), $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ y CH_2O (**52**), respectivamente.

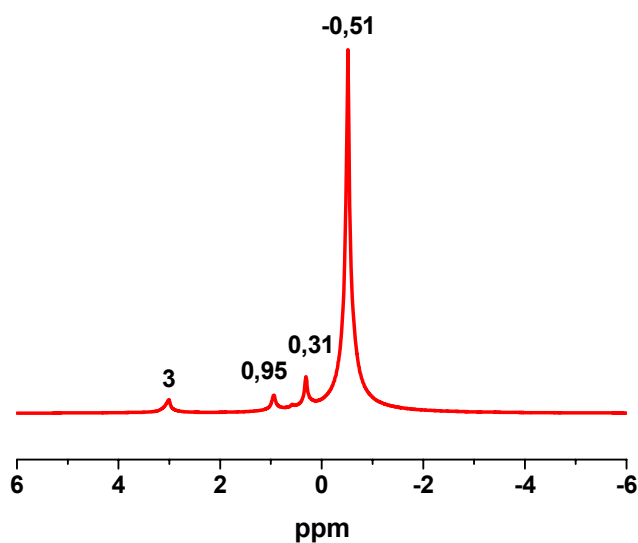


Figura 4.1.11.- Espectro ^1H RMN del Ormosil gelificado

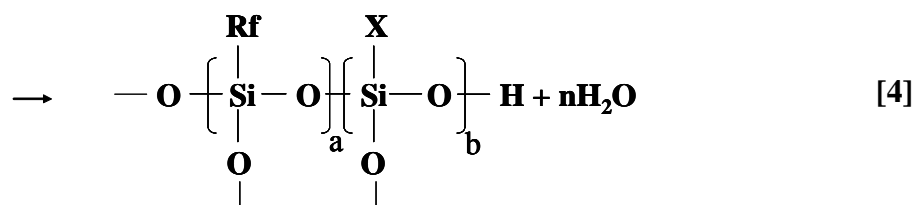
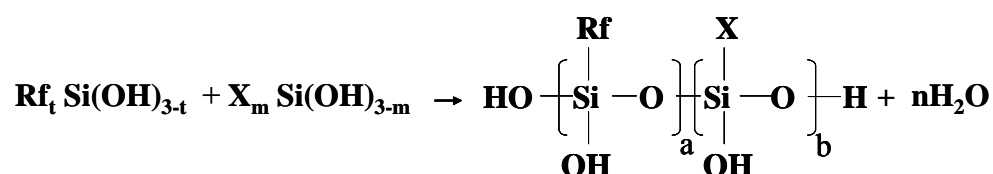
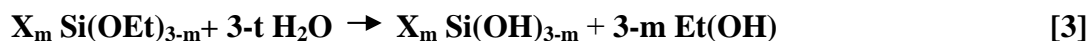
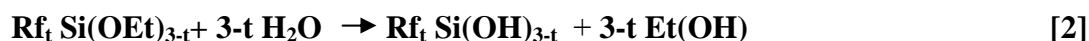
Tabla IV.1.11.- Asignación de las señales del espectro ^1H RMN del Ormosil gelificado

Ormosil gelificado	3	0,95	0,31	-0,51
asignación	CH_2O	CH_3CH_2	SiCH_2	SiCH_3

4.1.2.4. Fórmulas de los productos y reacciones de polimerización propuestas

4.1.2.4.1. Producto comercial

Las reacciones propuestas de los dos co-reactivos fluoroalquil alcoxisilano y el amidoalquil alcoxisilano en la mezcla acuosa, se muestran a continuación, [2] y [3]. Una vez se aplica el *antigraffiti* sobre los distintos materiales de construcción, se produce la condensación de las unidades previamente hidrolizadas a través de los grupos hidroxilo [4].

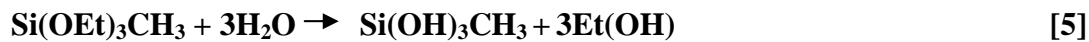


4.1.2.4.2. Ormosil

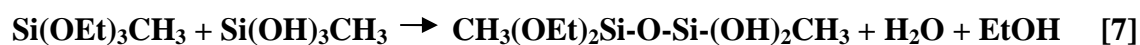
De acuerdo al mecanismo propuesto por Iwamoto, T. *et al.* (53) para la obtención de materiales híbridos, además de las reacciones de hidrólisis y policondensación descritas más abajo, se forman tetrámeros cíclicos y se produce la rotura de las moléculas de PDMS en fragmentos más cortos.

El esquema de reacción propuesto para el Ormosil de Zr es el siguiente:

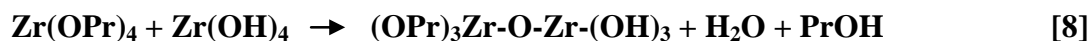
- Hidrólisis del MTES y el TPOZ



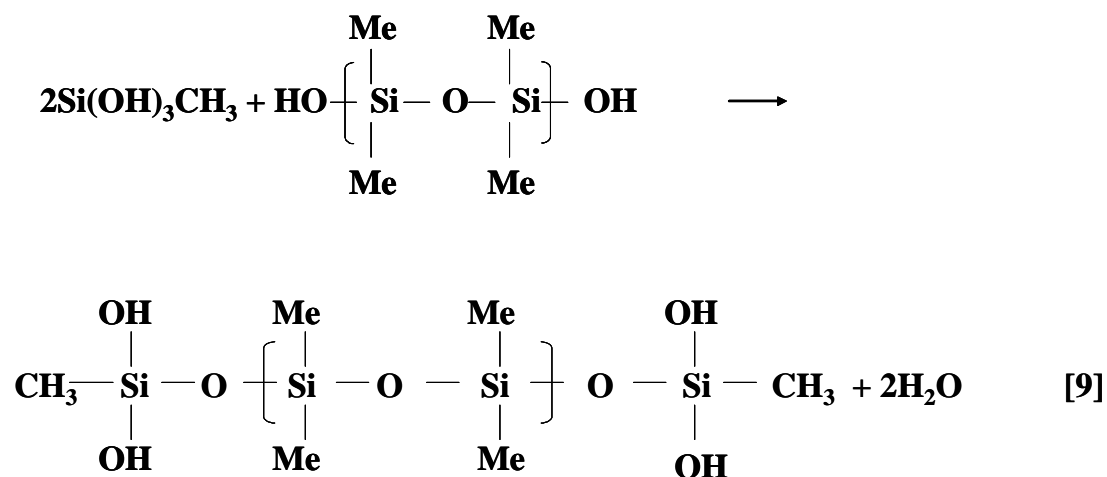
- Autocondensación del MTES:



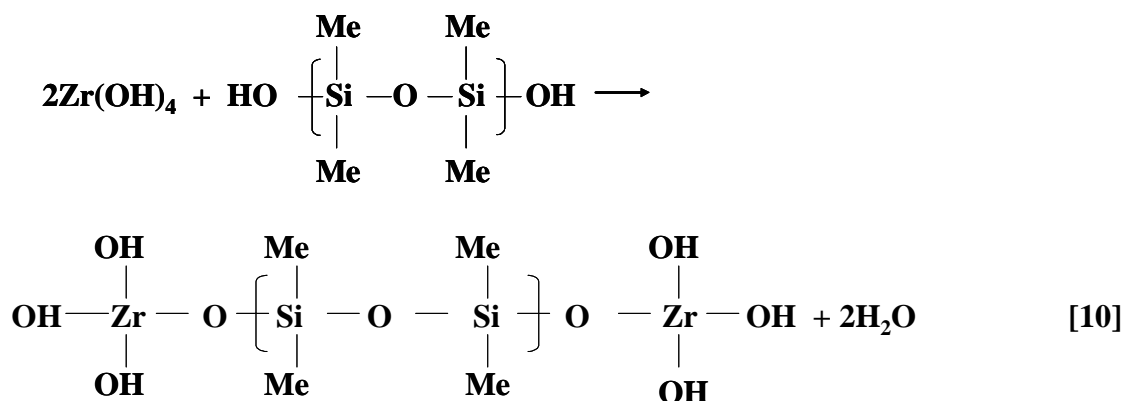
- Autocondensación del TPOZ:



- Copolimerización del MTES con el PDMS:



- Copolimerización del TPOZ con el PDMS:



- Copolimerización del MTES y el TPOZ:



Estas reacciones de hidrólisis y condensación de los diversos reactivos dan lugar a un sol (**54**) que incrementa su viscosidad hasta formar un gel constituido por una red de partículas de sílice unidas químicamente a cadenas de PDMS, alcohol y agua. Durante la policondensación, el agua y los alcoholes son exudados del gel.

4.1.3. Análisis termogravimétrico y de flujo de calor

Se realizó el análisis termogravimétrico y DSC en atmósfera de aire de los dos *antigraffiti* para evaluar su estabilidad térmica (Figura 4.1.12. y Tabla IV.1.12.).

En las curvas TG/DTG del Protectosil reticulado (Figura 4.1.12.) se distinguen 4 etapas de pérdida de masa (Tabla IV.1.12.). En la primera hasta aproximadamente 100°C, se produce la evaporación del agua. En la segunda (108-170°C) se registra un máximo de velocidad de pérdida de masa a 147°C, cuyo origen no ha sido identificado. La pérdida de masa más significativa se produce a continuación hasta los 434°C (79,77 %, de un total del 95,65%) producto de la descomposición y oxidación de los grupos carbo-fluorados, mayoritarios en el polímero. A partir de los 434°C el *antigraffiti*

experimenta una pérdida de masa (8,17%) más lenta hasta aproximadamente los 600°C, temperatura a la que concluye la descomposición del material.

La curva DSC de esta muestra presenta dos picos endotérmicos as 51°C y 98°C seguidos de varios exotérmicos con máximos en 155, 217, 296, 359 y 457°C. Los primeros endotérmicos coinciden con la pérdida de masa en la primera etapa mientras que el resto se corresponden con las pérdidas de masa en la segunda, tercera y cuarta etapa descritas en el párrafo anterior. Dado que en las 3 etapas últimas se produce simultáneamente pérdidas de masa y reacciones exotérmicas se interpretan como reacciones de oxidación/ combustión de las cadenas fluoradas y alquílicas del polímero (55,56). Los rangos de temperatura a los que se observan estas descomposiciones están de acuerdo con las encontrados en la bibliografía, así Monde, T. *et al.* (55) registran una única señal exotérmica a 435°C, en geles de sílice que contienen grupos polifluoroalquílicos, mientras que en un fluoropolímero como el teflón, la oxidación y descomposición de los grupos fluorados se produce a mayor temperatura, 540°C (56).

También la descomposición del Ormosil se puede dividir en 4 etapas (Figura 4.1.12. y Tabla IV.1.12.). Hasta los 269°C la pérdida de masa gradual (4,3%), está relacionada con la condensación de los silanoles residuales y los grupos etoxi terminales con el tratamiento de calor (46). Entre los 269 y los 434°C (11,1% de un total del 52,8%) es producto de la deshidroxilación del gel. La tercera etapa donde la pérdida de masa es más abrupta (35,3% entre los 434 y los 524°C) va acompañada de una ancha señal exotérmica con un máximo a 440°C, producto de la oxidación de las unidades carbonadas del gel en un amplio rango de temperaturas, señalando que estos grupos se encuentran distribuidos por todo el volumen del Ormosil (46). Por último entre los 524 y 568°C se produce una pequeña pérdida de masa de tan sólo el 2,2%. En este rango de temperaturas se registra un nuevo pico exotérmico a 523°C, que se podría atribuir a la transformación de la fase tetragonal del ZrO_2 en monoclinica. Aguilar, D.H. *et al.* (57) en sistemas sol-gel $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, detectan la aparición de esta señal a temperaturas algo inferiores entre 395 y 500°C.

A partir de estos datos es posible concluir por tanto, que la estabilidad termal del Ormosil es superior a la del Protectosil. Este último comienza a descomponerse hacia

200°C mientras que el Ormosil lo hace a partir de 400°C. Ambos están completamente descompuestos a 600°C.

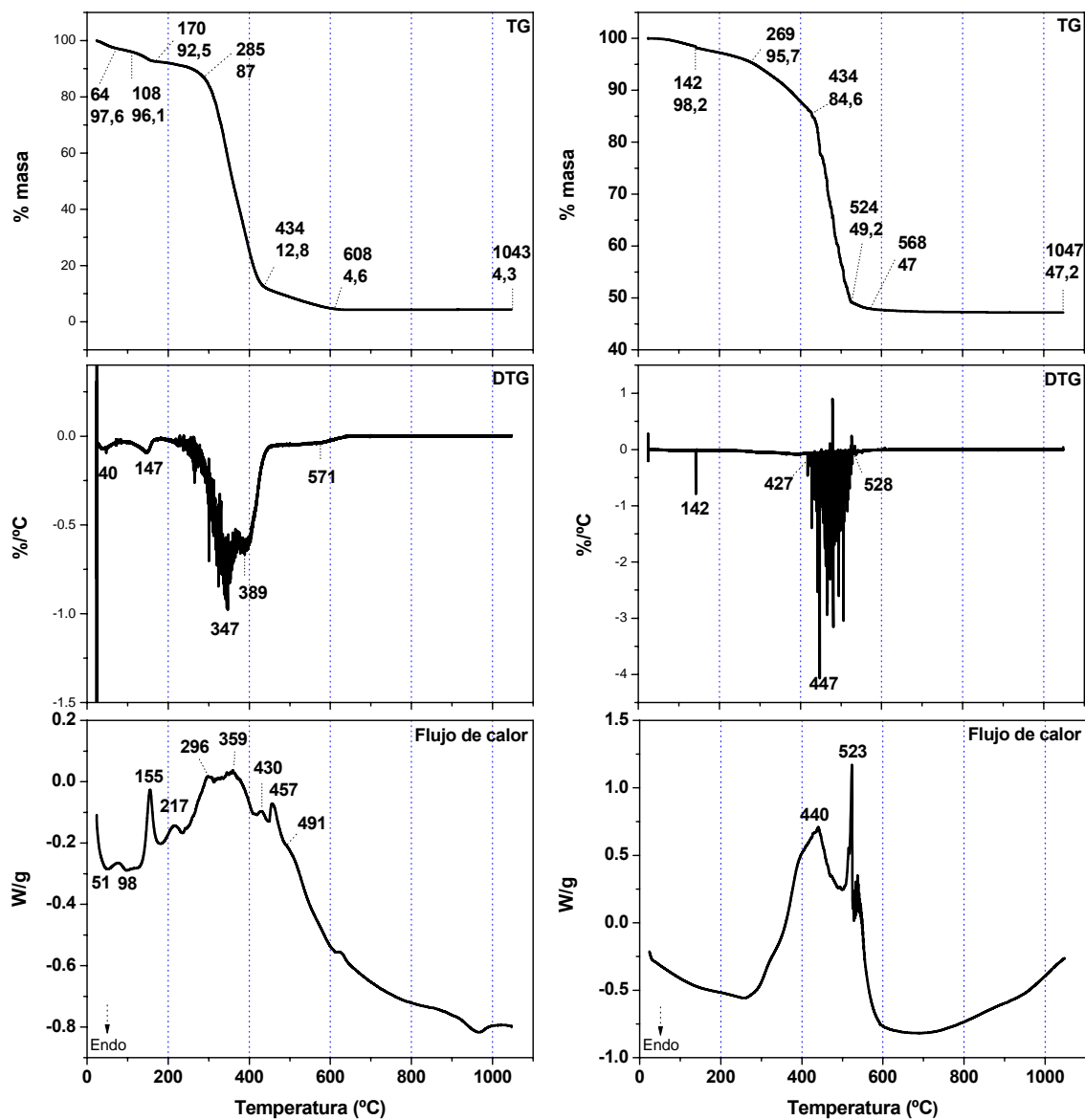


Figura 4.1.12.- Curvas TG, DTG y DSC del Protectosil (izquierda) y Ormosil (derecha). En la curva TG, el número superior indica la temperatura y el inferior el porcentaje de pérdida de masa

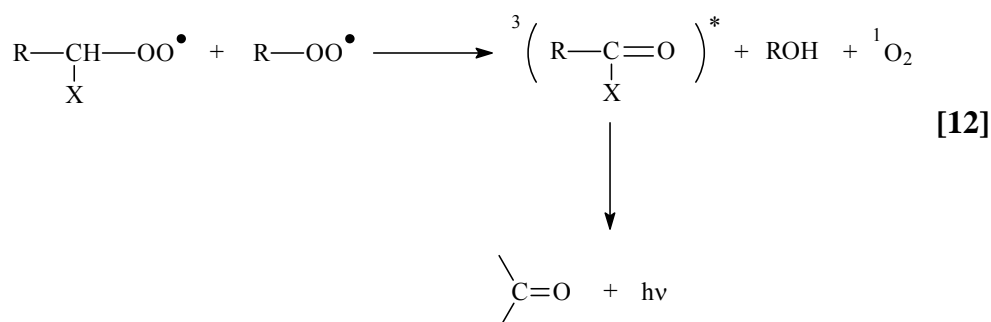
4.1.4. Quimioluminiscencia

Se ha llevado a cabo el estudio dinámico de emisión de quimioluminiscencia, entre 35-250°C bajo O₂ y N₂ (Figura 4.1.13.), de los dos tratamientos protectores. En estos procesos, los productos de las reacciones en un estado electrónico excitado producen luz al pasar al estado fundamental.

Tabla IV.1.12.- Pérdida de masa de los tratamientos protectores con la temperatura

Protectosil	% pérdida de masa	Ormosil	% pérdida de masa
24-108°C	3,94	25-269°C	4,3
108-170°C	3,52	269-434°C	11,1
170-434°C	79,77	434-524°C	35,3
434-608°C	8,17	524-568°C	1,35
608-1047°C	0,25	568-1047°C	0,76
Total	95,65	Total	52,8

En los últimos años se han propuesto diferentes mecanismos para explicar el origen de la quimioluminiscencia en las reacciones de oxidación de polímeros, proceso que incluye fragmentaciones, reorganizaciones y transferencia de electrones. La mayoría de los autores coinciden en que la desproporción entre radicales peróxidos conduce a la emisión de quimioluminiscencia a través de la reacción que se muestra a continuación [12]:



De los dos tratamientos *antigraffiti* es el Ormosil el que presenta una menor intensidad de quimioluminiscencia, apareciendo la señal a más altas temperaturas (Figura 4.1.13.), lo que indica que el estado inicial de la muestra presenta un grado de oxidación más bajo y que su estabilidad termo-oxidativa es superior, coincidiendo con lo señalado previamente a través de termogravimetría.

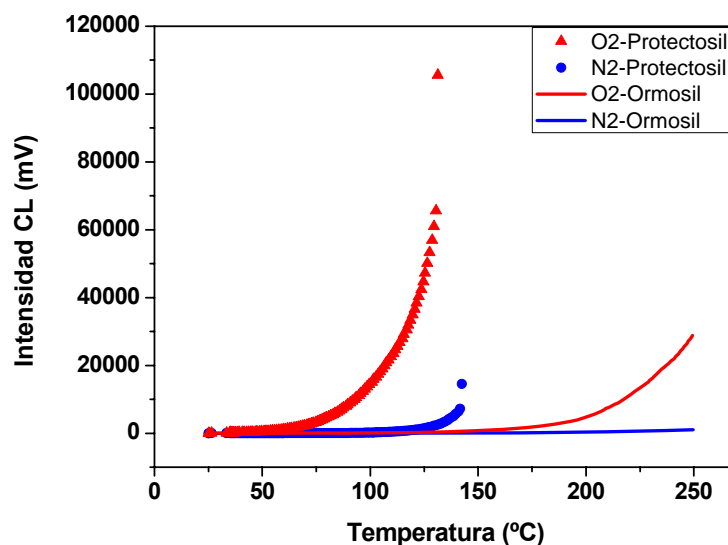


Figura 4.1.13.- Emisión de quimioluminiscencia de los dos tratamientos en atmósfera de N_2 y de O_2

En la Figura 4.1.14. se muestra la representación de Arrhenius ($\ln I_{CL}$ vs $1/T$) o lo que es lo mismo la evolución de la emisión de quimioluminiscencia en el proceso de calentamiento de los dos *antigraffiti* (N_2), a distintos intervalos de temperatura. A partir de esta representación se han obtenido las respectivas energías de activación (pendientes de los tramos lineales) (Tabla IV.1.13.) o barreras energéticas que han de salvar las moléculas para que tengan lugar una serie de reacciones químicas, dependientes de la temperatura, durante el proceso de degradación de los polímeros.

En el Ormosil, la elevada energía de activación en el intervalo 101-92°C (83,41 kJ/mol), frente a los 51,73 kJ/mol del Protectosil a temperaturas inferiores (77-62°C), señala la mayor estabilidad del primero de los tratamientos, como ha indicado previamente la menor emisión de quimioluminiscencia. Lógicamente, como en casi todas las reacciones, la energía de activación disminuye con el aumento de la temperatura.

Las representaciones de Arrhenius de la emisión de quimioluminiscencia se han utilizado para determinar los valores de la temperatura de transición vítrea en polímeros (58). Los cambios de pendiente en el intervalo 30-140°C (0,0032-0,0024 (1/T(K⁻¹))) (Figura 4.1.14.), señalan la existencia de zonas con diferente rigidez segmental, que permiten determinar la temperatura de transición vítrea (T_g) del Protectosil, alrededor de los 75 °C y del Ormosil en torno a 100 °C. (La T_g del Ormosil determinada por el método clásico (DSC) es de 148°C).

Tabla IV.1.13.- Energías de activación (kJ/mol) en diferentes intervalos de temperatura de los dos antigraffiti

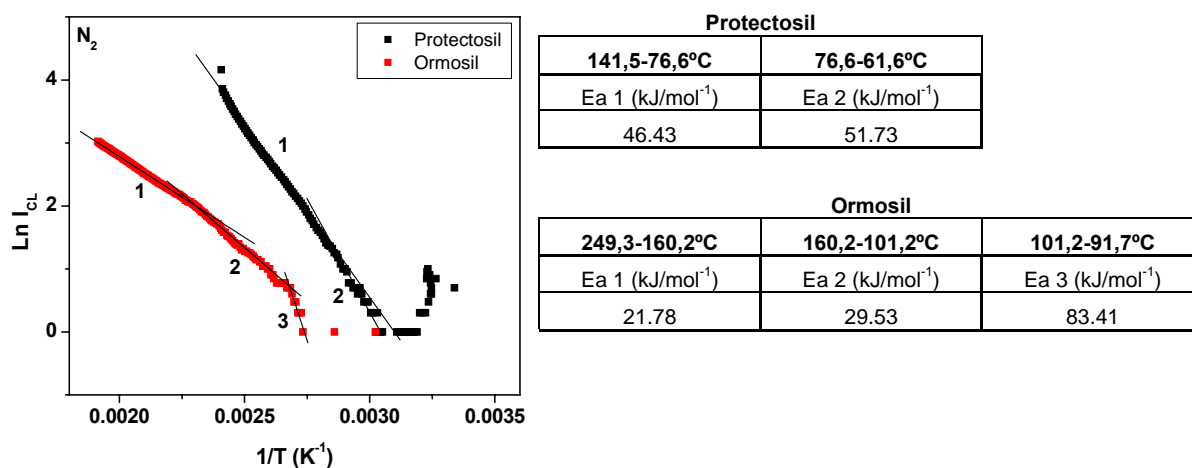


Figura 4.1.14.- Representación de Arrhenius, $\ln I_{CL}$ vs $1/T$, de los antigraffiti

4.1.5. Durabilidad

4.1.5.1. SO₂

4.1.5.1.1. DRIFT

Los espectros de reflectancia difusa (DRIFT) de los dos tratamientos, obtenidos antes y después de permanecer expuestos a una atmósfera de SO₂ (0,8 ppm) con un 95% de HR durante 20 horas, no revelan la existencia de modificaciones a nivel estructural en ambos polímeros (Figura 4.1.15.).

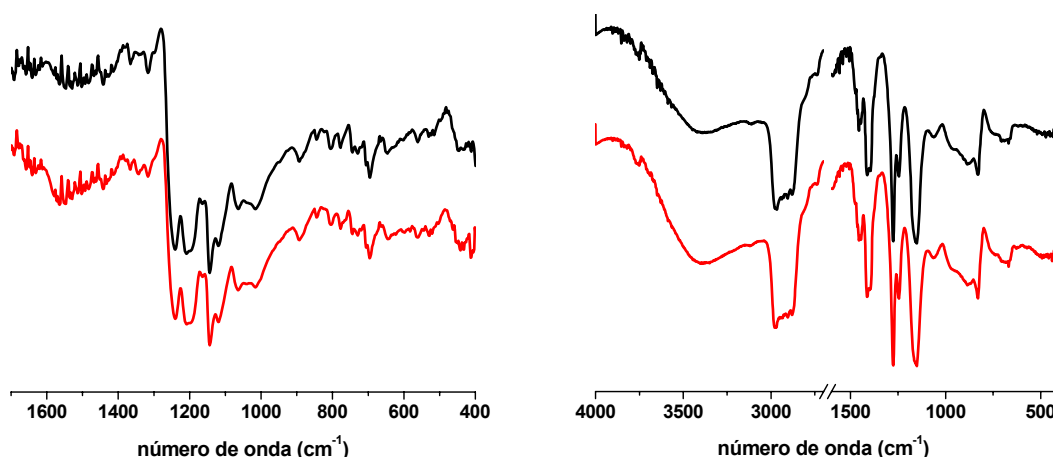


Figura 4.1.15.- Espectros DRIFT del Protectosil (izquierda) y Ormosil (derecha), antes (negro) y después (rojo) del periodo de exposición a atmósfera contaminada

4.1.5.1.2. Quimioluminiscencia

Debido a la elevada sensibilidad que presenta esta técnica (59-61) se puede emplear para evaluar la estabilidad de los polímeros frente a diversos agentes de degradación (62,63).

El análisis de emisión de quimioluminiscencia bajo N_2 de los dos *antigraffiti* tras el periodo de exposición en atmósfera contaminada de (0,8 ppm de SO_2 , HR=95%, 20 horas), no experimenta cambios significativos en relación al de las muestras no expuestas, indicando la estabilidad termo-oxidativa de ambos tratamientos.

4.1.5.2. UV

4.1.5.2.1. FTIR

El espectro infrarrojo de transmisión del Protectosil (Figura 4.1.16.) experimenta ligeras variaciones entre 1750-1600 cm^{-1} , tras la exposición del *antigraffiti* a la radiación UV, producto de la perturbación de la señal del agua (1631 cm^{-1} , δ OH). Así, el máximo de la banda de tensión C=O (1653 cm^{-1}) se desplaza a mayores frecuencias y se acentúa la intensidad del pequeño hombro a 1731 cm^{-1} , también característico de la

vibración de grupos carbonilo, cuando todo el agua del *antigraffiti* se ha evaporado. La intensificación de esta señal también podría atribuirse a la generación de especies foto-oxidativas.

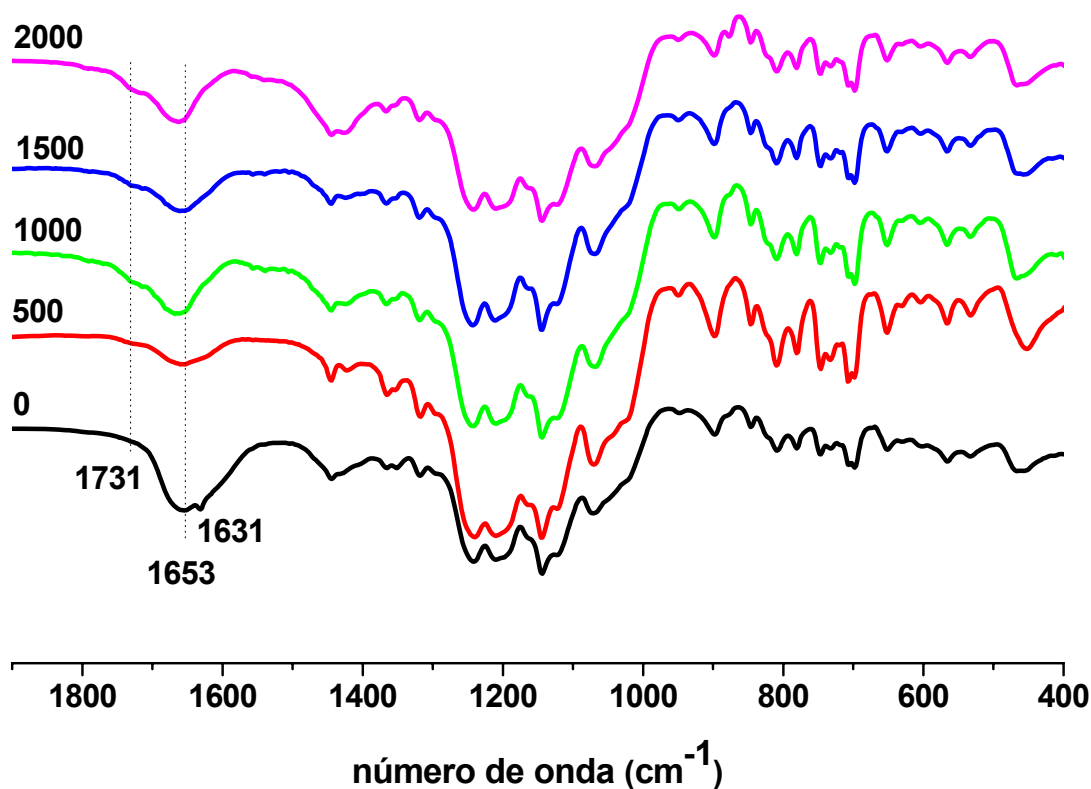


Figura 4.1.16.- Espectros de absorción infrarroja del Protectosil, antes y después de ser sometido al ensayo QUV (500, 1000, 1500 y 2000 horas)

En el Ormosil en cambio, no es evidente ninguna variación espectral (Figura 4.1.17.), coincidiendo con la mayor estabilidad de este tratamiento que los estudios de termogravimetría y quimiolumiscencia han señalado previamente. (La única diferencia entre el espectro de la muestra sin irradiar y la expuesta a 2000 horas, es la disminución de la intensidad de la banda de tensión OH, no mostrada en la figura).

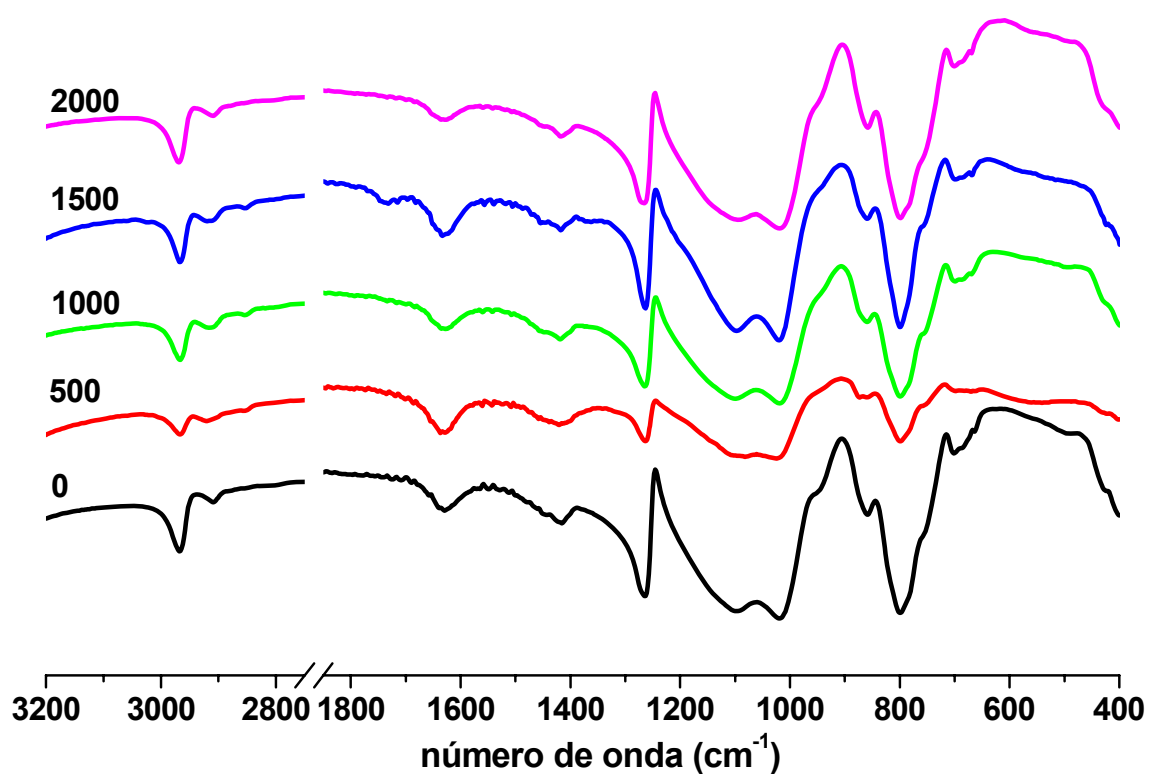


Figura 4.1.17.- Espectros de absorción infrarroja del Ormosil, antes y después de ser sometido al ensayo QUV (500, 1000, 1500 y 2000 horas)

BIBLIOGRAFÍA

1. Dr. Standke, Dr. Borup, Dr. Monkiewicz. Waterborne Silane Based Sol-Gel Coatings. <http://www.dynasylan.com/page/en/literature>
2. http://www.Protectosil.com/Protectosil/en/otherregions/graffiticontrol/technical_data/default
3. US Patent 6491838 - Triamino- and fluoroalkyl-functional organosiloxanes (Degussa 2002). <http://www.patentstorm.us/patents/6491838/claims.html>
4. Oteo, J.L., Rubio, J. y Rubio, F. CSIC. Materiales termohíbridos inorgánico-orgánicos de baja densidad y su procedimiento de obtención. Patente española nº 9901977 (03-09-1999)
5. Malshe, V.C., Elango, S., Bhagwat, S.S. y Maghrabi, S.S. Fluorinated acrylic copolymers: Part II: Polymeric surfactants. *Progress in Organic Coatings*, vol. 53, 3 (2005), pp. 212-216
6. Kulinich, S.A. y Farzaneh, M. Hydrophobic properties of surfaces coated with fluoroalkylsiloxane and alkylsiloxane monolayers. *Surface Science*, vol. 573, 3 (2004), pp. 379-390
7. Améduri, B., Boutevin, B., Moreau, J.J.E., Moutaabbid, H. y Man, M.W.C. Hybrid organic-inorganic gels containing perfluoro-alkyl moieties. *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 104, 2 (2000), pp. 185-194
8. Jeong, H-J., Kim, D-K., Lee, S-B., Kwon, S-H. y Kadono, K. Preparation of Water-Repellent Glass by Sol-Gel Process Using Perfluoroalkylsilane and Tetraethoxysilane. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol 235, 1 (2001), pp. 130-134
9. Brugnara, M., Degasperi E., Della Volpe C., Maniglio D., Penati A., Siboni S., Toniolo L., Poli T., Invernizzi S. y Castelvetro V. The application of the contact angle in monument protection: new materials and methods. *Colloids and surfaces. A, Physicochemical and engineering aspects*, vol. 241 (2004), pp. 299-312
10. Barbaro, M., Herrera Urbina, R., Cozza, C., Fuerstenau, D. y Marabini, A. Flotation of oxidized minerals of copper using a new synthetic chelating reagent as collector. *International Journal of Mineral Processing*, vol. 50, 4 (1997), pp. 275-287
11. Everaert, E.P. J. M., van der Mei, H.C. y Busscher, H.C. Adhesion of yeasts and bacteria to fluoro-alkylsiloxane layers chemisorbed on silicone rubber. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 10, 4 (1998), pp. 179-190
12. Domingo, C., Alvarez de Buergo, M., Sánchez-Cortés, S., Fort, R., García-Ramos, J.V. y Miguel Gomez-Heras. Possibilities of monitoring the polymerization process of silicon-based water repellents and consolidants in stones through infrared and Raman spectroscopy. *Progress in Organic Coatings*, vol. 63, 1 (2008), pp. 5-12
13. Patwardhan, D.V., Zimmer, H. y Mark, J. E. Synthesis of Some Fluorinated Phenylmethylsiloxane Polymers and Characterization of Their Surface Properties. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, vol. 7, 2 (1997), pp. 93-109
14. Chuang, C-C., Wu, W-C., Lee, M-X. y Lin, J-L. Adsorption and photochemistry of CH₃CN and CH₃CONH₂ on powdered TiO₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 2 (2000), pp. 3877-3882

15. Rau, C. y Kulisch, W. Mechanisms of plasma polymerization of various silico-organic monomers. *Thin Solid Films*, vol. 249, 1 (1994), pp. 28-37
16. Hozumi, A. y Takai, O. Preparation of silicon oxide films having a water-repellent layer by multiple-step microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, vol. 334 (1998), pp. 54-59
17. Téllez, L., Rubio, F., Peña-Alonso, R. y Rubio, J. Seguimiento por espectroscopía infrarroja (FT-IR) de la copolimerización de TEOS (tetraetilortosilicato) y PDMS (polidimetilsiloxano) en presencia de tbt (tetrabutiltitanio). *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 43 (2004), pp. 883-89
18. Peña Alonso, R., Rubio, F., Rubio, J. y Oteo, J.L. Characterisation of the pyrolysis process of boron-containing Ormosils by FT-IR analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 71, 2 (2004), pp. 827-845
19. Dirè, S., Pagani, E., Babonneau, F., Ceccato, R. y Carturan, G. Unsupported SiO₂-based organic-inorganic membranes. Part 1. Synthesis and structural characterization. *Journal of Materials Chemistry*, vol. 7, 1 (1997), pp. 67-73
20. Téllez, L., Rubio, J., Valenzuela, M.A., Rubio, F. y Oteo, J.L. Zirconium effect on the synthesis and textural properties of organic inorganic hybrid materials. *Journal of Materials Online*, vol. 3 (2007). <http://www.azom.com/Details.asp?ArticleID=3823>
21. Rubio, F., Rubio, J. y Oteo, J.L. Effect of reaction parameters on the hydrolysis of zirconium propoxide. A study by infrared spectroscopy. *Journal of Materials Science Letters*, vol. 17 (1998), pp. 1839-1842
22. Baraldi, A., Capelletti, R., Casalboni, M., Mora, C., Pavesi, M., Pizzoferrato, R., Proposito, P. y Sarcinelli, F. Effects of composition and catalyst on the optical properties of ZrO₂-based Ormosil films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 317, 3(2003), pp. 231-240
23. Alhooshani, K., Kim, T-Y., Kabir, A. y Malik, A. Sol-gel approach to in situ creation of high pH-resistant surface-bonded organic-inorganic hybrid zirconia coating for capillary microextraction (in-tube SPME). *Journal of Chromatography A*, vol. 1062, 1 (2005), pp. 1-14
24. Del Monte, F., Cheben, P., Grover, C.P. y Mackenzie, J.D. Preparation and optical characterization of thick-film zirconia and titania Ormosils. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 15 (1999), pp. 73-85
25. Jung, H.Y., Gupta, R.K., Oh, E.O., Kim, Y.H. y Whang, C.M. Vibrational spectroscopic studies of sol-gel derived physical and chemical bonded ORMOSILs. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 351, 5(2005), pp. 372-379
26. Wu, K.H., Chao, C.M., Yeh, T.F. y Chang, T.C. Thermal stability and corrosion resistance of polysiloxane coatings on 2024-T3 and 6061-T6 aluminum alloy. *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, 12 (2007), pp. 5782-5788
27. Diré, S. y Babonneau, F. Structural evolution during pyrolysis of sol-gel derived hybrid materials. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol 2, 1-3(1994), pp.139-142
28. Boizot, B., Agnello, S., Reynard, B., Boscaino, R. y Petite, G. Raman spectroscopy study of β -irradiated silica glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 325, 1-3 (2003), pp. 22-28

29. Lavrent'ev, V. I. Per(γ -trifluoropropyl)octasilsesquioxane. *Russian Journal of general Chemistry*, vol. 74, 8 (2004), pp. 1188-1193
30. Todori, K. y Hayase, S. Similarities and differences of phonon modes in silicon materials depending on dimension: Raman spectroscopy of polysilanes and siloxene. *Physica B: Condensed Matter*, vol. 219-220 (1996), pp. 514-516
31. Agarwal, R., Tandon, P. y Gupta, V.D. Phonon dispersion in poly(dimethylsilane). *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 691, 13 (2006), pp. 2902-2908
32. Amorim da Costa, A. M., Batista de Carvalho, L. A. E., Teixeira-Dias, J. J. C., Barbosa E. F. G., Lampreia, I. M. S. The temperature dependence of the Raman spectrum and gauche interactions of tri-N-butylamine: a conformational study. *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 65 (2), 1987, pp. 384-390
33. Di Noto, V. y Vittadello, M. Two new siloxanic proton-conducting membranes: Part I. Synthesis and structural characterization. *Electrochimica Acta*, vol. 50, 19(2005), pp. 3998-4006
34. Durkin, A.J., Ediger, M.N. y Pettit, G.H. Determination of polydimethylsiloxane (silicone) concentration in turbid samples from Raman spectra. Conference on Lasers & Electro-Optics (CLEO), Anaheim, California, 3 junio 1996, pp. 74
35. Young, S.K., Jarrett, W.L., Mauritz, K.A. Nafion®/ORMOSIL nanocomposites via polymer-in situ sol-gel reactions. 1. Probe of ORMOSIL phase nanostructures by ^{29}Si solid-state NMR spectroscopy. *Polymer*, vol. 43, 8 (2002), pp. 2311-2320
36. El Nahhal, I.S., Chehimi, M.M., Cordier, C. y Dodin, G. XPS, NMR and FTIR structural characterization of polysiloxane-immobilized amine ligand systems. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 275, 1-2 (2000), pp. 142-146
37. Metroke T.M., Kachurina, O. y Knobbe, E.T. Spectroscopic and corrosion resistance characterization of GLYMO-TEOS Ormosil coatings for aluminum alloy corrosion inhibition. *Progress in Organic Coatings*, vol. 44, 4 (2002), pp. 295-305
38. Jadrijevic-Mladar Takac, M. y Vikic Topic, D. FT-IR and NMR spectroscopic studies of salicylic acid derivatives. II. Comparison of 2-hydroxy- and 2,4- and 2,5-dihydroxy derivatives. *Acta pharmaceutica*, vol. 54 (2004), pp. 177-191
39. <https://mywebspace.wisc.edu/hogendoorn/web/miscellany/Para-Red.pdf>
40. Améduri, B., Boutevin, B., Kostov, G.K. y Petrova, P. Synthesis and polymerization of fluorinated monomers bearing a reactive lateral group. Part 4. Preparation of functional perfluorovinyl monomers by radical addition of functional mercaptans to 1,1,2-trifluoro-1,4-pentadiene. *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 92 (1998), pp. 77-84
41. Fujino, M., Hisaki, T., Fujiki, M. y Matsumoto, N. Preparation and characterization of a novel organopolysilane. (3,3,3-Trifluoropropyl)methylpolysilane. *Macromolecules*, vol. 25, 3 (1992), pp. 1079-1083
42. Brus, J. y Krdlantová, M. ^1H MAS NMR study of structure of hybrid siloxane-based networks and the interaction with quartz filler. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 281, 1-3 (2001), pp. 61-71

43. Mager, M., Schmalstieg, L., Mechtel, M. y Kraus, H. Organic-Inorganic Hybrid Coatings Based on Polyfunctional Silanols as New Monomers in Sol-Gel Processing. *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 286, 11 (2001), pp. 682-684
44. Alessandrini, G. Aglietto, M., Castelvetro, V., Ciardelli, F., Peruzzi, R. y Toniolo, L. Comparative evaluation of fluorinated and unfluorinated acrylic copolymers as water-repellent coating materials for stone. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 76 (2000), pp. 962-977
45. Chen, H., Brook, M.A. y Sheardown, H. Silicone elastomers for reduced protein adsorption. *Biomaterials*, vol. 25, 12 (2004), pp. 2273-2282
46. Peña-Alonso, R., Rubio, F., Rubio, J. y Oteo, J.L. The Role of γ -Aminopropyltriethoxysilane (γ -APS) on the Thermal Stability of TEOS-PDMS Ormosils. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 36 (2005), pp. 77-85
47. Mackenzie, J.D., Chung, Y.J. y Hu, Y. Rubbery ormosils and their applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 147-148 (1992), pp. 271-279
48. Hill, D.J.T., Preston, C.M.L. y Whittaker, A.K. NMR study of the gamma radiolysis of poly(dimethyl siloxane) under vacuum at 303 K. *Polymer*, vol. 43, 4(2002), pp. 1051-1059
49. El Rassy, H. y Pierre, A.C. NMR and IR spectroscopy of silica aerogels with different hydrophobic characteristics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 351, 19-20 (2005), pp. 1603-1610
50. Kählig, H. y Mayer-Helm, B.X. Characterization of stationary phases for gas chromatography by ^{29}Si nuclear magnetic resonance spectroscopy: III. Carborane-siloxane copolymers. *Journal of Chromatography A*, vol. 1131, 1-2 (2006), pp. 235-241
51. Srividhya, M., Chandrasekar, K., Baskar, G. y Reddy, B.S.R. Physico-chemical properties of siloxane surfactants in water and their surface energy characteristics. *Polymer*, vol. 48, 5 (2007), pp. 1261-1268
52. Lim, S-C., Kim, S-W., Jung, M-H., Cho, M-K., Kim, J-H., Cho, H-S. y Ok, J-H. Complete NMR spectral assignments of siloxanol based copolycarbonate including the conFigurational copolymer structure and the determination of each monomer conversion. *Journal of Molecular Structure*, vol. 886, 1-3 (2008), pp. 166-174
53. Iwamoto, T., Morita, K. y Mackenzie, J.D. Liquid state ^{29}Si NMR study on the sol-gel reaction mechanisms of ormosils. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 159, 1-2 (1993), pp. 65-72
54. Tripathi, V.S., Kandimalla, V.B. y Ju, H. Preparation of ormosil and its applications in the immobilizing biomolecules. *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 114, 2 (2006), pp. 1071-1082
55. Monde, T., Fukube, H., Nemoto, Yoko, T. y Konakahara, T. Preparation and surface properties of silica-gel coating films containing branched-polyfluoroalkylsilane. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 246, 1-2 (1999), pp. 54-64
56. Lee, J.-S. Thermal decomposition of fluoropolymers and firing characteristics of priming compositions with fluoropolymers. *Journal of applied polymer science*, vol. 97, 5 (2005), pp. 2054-2059

57. Aguilar, D.H., Torres-Gonzalez, L.C., Torres-Martinez, L.M., Lopez, T. y Quintana, P. A Study of the Crystallization of ZrO₂ in the Sol–Gel System: ZrO₂–SiO₂. *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 158, 2 (2001), pp. 349-357
58. Corrales, T., Abrusci, C., Peinado, C. y Catalina, F. Fluorescent Sensor as Physical Amplifier of Chemiluminescence: Application to the Study of Poly(ethylene terephthalate). *Macromolecules*, vol. 37 (2004), pp. 6596–6605
59. Celina, M. y George, G.A. A heterogeneous model for the thermal oxidation of solid polypropylene from chemiluminescence analysis. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 40, 3 (1993), pp. 323-335
60. Abrusci, C., Martín-González, A., Del Amo, A., Catalina, F., Bosch, P., Corrales, T. Chemiluminescence study of commercial type-B gelatinas. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 163, 3 (2004), pp. 537-546
61. Corrales, T. Catalina, F., Peinado, C., Allen, N.S. y Montan, E. Photooxidative and thermal degradation of polyethylenes: interrelationship by chemiluminescence, thermal gravimetric analysis and FTIR data. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 147, 3 (2002), pp. 213-224
62. Stivala, S., Kimura, J. y Reich, L. The kinetics of degradation reactions. En: *Degradation and stabilization of polymer*. Ed. Jellinek, H.G. Elsevier, Amsterdam, 1983
63. Cen, J.-F., Konoma, F. y Osawa, Z. Chemiluminescence of photo-irradiated polypropylene containing various additives. *Polymer Photochemistry*, vol. 7, 6 (1986), pp. 469-481

4.2. ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN ANTIGRAFFITI/MORTERO DE CEMENTO

4.2.1. Análisis químico

La composición química del cemento Pórtland tipo CEM I 42,5 N con el que se elaboraron las probetas de mortero de cemento, empleadas como substratos de los dos tratamientos *antigraffiti*, se muestra en la Tabla IV.2.1.

Tabla IV.2.1.- Composición química del cemento Pórtland (% en masa)

P.F.	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	R.I.	SO ₃	CaO libre	Na ₂ O	K ₂ O	Cl ⁻
0,64	20,8	65,19	0,72	4,11	4,46	0,18	2,72	0,49	0,39	0,68	0,003

P.F.= pérdida al fuego, a 1000°C

R.I. = residuo insoluble en HCl

4.2.2. Caracterización mineralógica

4.2.2.1. DRX

Los difractogramas del cemento anhidro y del mortero de cemento hidratado se muestran en la Figura 4.2.1. En el cemento, la fase mayoritaria es la alita, C₃S (2θ = 32,26°, 34,36° y 41,28°, JCPDS 31-301), seguida de la belita (βC₂S) (2θ = 32,26°, 32,64° y 41,28°) (JCPDS 33-302), siendo minoritarios el ferroaluminato tetracálcico, C₄AF (2θ = 33,92°, 12,18° y 50,64°, JCPDS 30-226) y el aluminato tricálcico C₃A (2θ = 33,08°). La basanita (B) es el regulador del fraguado (2θ = 29,68°, 31,92 y 14,73, JCPDS 41-224).

La caracterización mineralógica del mortero de cemento a través de DRX (Figura 4.2.1), permite identificar el árido: cuarzo (Q, 2θ = 26,66°, 20,88° y 50,12°, JCPDS 5-490), los productos de hidratación del cemento: gel C-S-H, halo en la zona de 30°, portlandita (P, 2θ = 34,1°, 18,06° y 47,08°, JCPDS 4-733) y etringita (E, 2θ = 9,04° y 15,82°, JCPDS 41-1451), además de alita (C₃S) y belita (βC₂S) sin hidratar (2θ = 32,22°,

32,6° y 44,16°) y calcita (C, $2\theta = 29,4^\circ$, $39,48^\circ$ y $43,14^\circ$, JCPDS 5-586) debida a un ligero proceso de carbonatación.

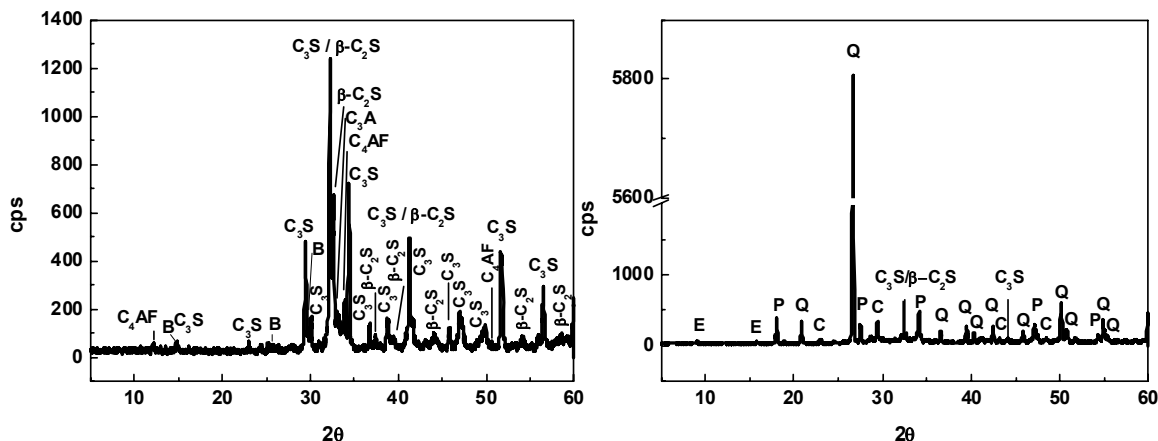


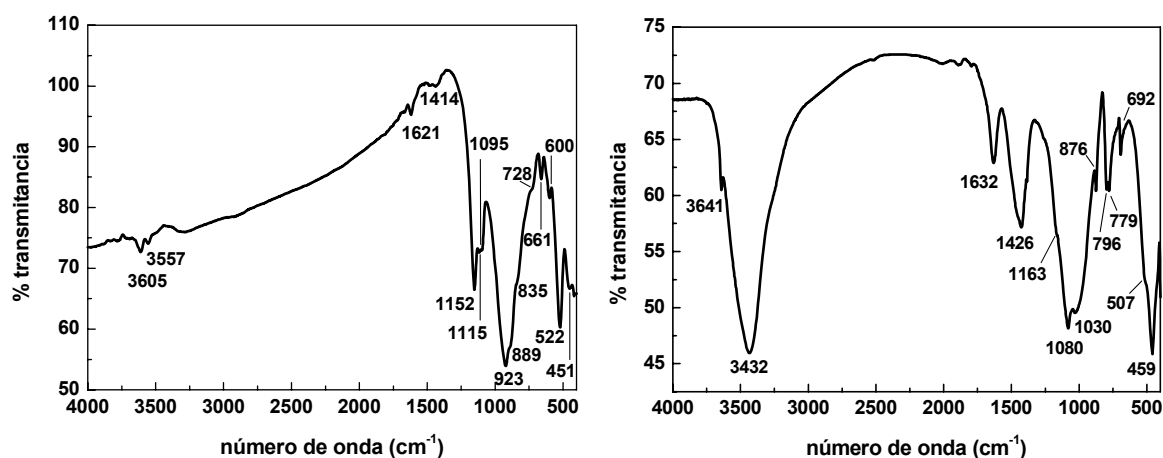
Figura 4.2.1.- Difractogramas del cemento Pórtland (izquierda) y del mortero de cemento (derecha). C_3S = alita, β - C_2S = belita, C_3A = aluminato tricálcico, C_4AF = ferroaluminato tetracálcico, B = basanita, Q = cuarzo, E = etringita, P = Portlandita, C = calcita

4.2.2.2. FTIR

Los espectros FTIR del cemento y el mortero se presentan en la Figura 4.2.2. En el espectro infrarrojo del primero, las bandas a 923 cm^{-1} y a 889 cm^{-1} corresponden a vibraciones de tensión ν_3 (Si-O) y la de 522 cm^{-1} a la deformación ν_4 (Si-O-Si), de la alita y la belita. Entre 600 y 800 cm^{-1} se observan las señales de tensión asimétrica de los enlaces Al-O de las fases C_3A y C_4AF ($\nu_1\text{ AlO}_4$). Las bandas a 1152 , 1115 y 1095 cm^{-1} , son las de tensión de los grupos sulfatos ν_3 (SO_4) de la basanita incorporada en el cemento. A 1414 cm^{-1} aparece la banda de tensión asimétrica ν_3 (CO_3^{2-}) de la calcita (**1**) y a 3605 cm^{-1} , la de vibración del agua de la basanita.

En el espectro infrarrojo de la probeta de mortero de cemento (Figura 4.2.2.) se distinguen las bandas de tensión simétrica de los grupos OH, del agua y de la portlandita a 3432 y 3641 cm^{-1} , respectivamente, junto con la de deformación H-O-H del agua a 1632 cm^{-1} . Las bandas a 1426 y 876 cm^{-1} , se asignan a la tensión asimétrica ν_3 y a la deformación fuera del plano ν_2 de grupos CO_3^{2-} de la calcita. La de 1030 cm^{-1} corresponde al gel C-S-H. Las bandas características del cuarzo aparecen a 1080 cm^{-1} , 1163 cm^{-1} (tensión Si-O asimétrica), 796, 779 cm^{-1} (tensión simétrica Si-O) y 692 cm^{-1}

(deformación simétrica). El hombro a 507 cm^{-1} se asigna a la deformación asimétrica Si-



O y la banda a 459 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de deformación Si-O (ν_5) (2-4).

Figura 4.2.2.- Espectros infrarrojos del cemento Pórtland (izquierda) y del mortero de cemento (derecha)

4.2.3. Caracterización físico-hídrica

4.2.3.1. Caracterización física

4.2.3.1.1. Color y brillo

Los principales parámetros cromáticos de las superficies de los morteros de cemento, antes y después de ser impregnadas con los dos tratamientos *antigraffiti*, se muestran en la Tabla IV.2.2.

Tabla IV.2.2.- Parámetros cromáticos de la superficie de los morteros de cemento sin impregnar (M. CEM.) e impregnados con los dos tratamientos, Protectosil (M. CEM.- P) y Ormosil (M. CEM. -O)

	L*	a*	b*	C*	h	IB	IA	ΔE^*	UB
M. CEM.	75,80 $\pm 2,74$	0,15 $\pm 0,00$	4,17 $\pm 1,02$	4,18 $\pm 1,02$	87,82 $\pm 0,65$	34,65 $\pm 7,55$	7,82 $\pm 2,04$	-	1,6 $\pm 0,4$
M. CEM.-P	73,50 $\pm 1,44$	0,10 $\pm 0,07$	5,30 $\pm 0,51$	5,31 $\pm 0,51$	88,93 $\pm 0,87$	27,54 $\pm 3,39$	10,06 $\pm 1,06$	2,58 $\pm 1,49$	1,6 $\pm 0,3$
M. CEM.-O	74,67 $\pm 3,96$	0,17 $\pm 0,04$	4,30 $\pm 0,99$	4,30 $\pm 0,99$	87,79 $\pm 0,11$	32,82 $\pm 8,60$	8,16 $\pm 2,11$	3,42 $\pm 1,01$	2,00 $\pm 0,4$

Poseen las superficies de los morteros de cemento sin impregnar un color claro ($L^* = 75,80$), apagado, o lo que es lo mismo un bajo valor del croma, que indica que la tonalidad del material es grisácea, con ligera tendencia hacia el amarillo (coordenada b^* positiva), siendo el brillo de las superficies bajo.

Otros dos de los parámetros cromáticos determinados, son los índices de blanco (IB) y de amarillo (IA) (ASTM E313-73) especialmente indicados para medir colores próximos al blanco, cuyos valores, 34,65 y 7,82 respectivamente, señalan que el tono de la superficie del mortero es más blanco que amarillo.

Tras la impregnación de los morteros de cemento con los dos tratamientos, su brillo y color apenas se modifica. Así, las coordenadas a^* y b^* de las superficies con Ormosil son muy similares a las del sustrato sin impregnar, difiriendo ligeramente los valores de las tratadas con Protectosil. En relación a la luminosidad (L^*), el descenso provocado por los dos *antigraffiti* es mínimo y las variaciones de color total de 2,58 y 3,42 unidades son admisibles, considerando un umbral de aceptación de $\Delta E^* = 5$ unidades, límite a partir del cual variaciones de color en una superficie son perceptibles por el ojo humano (5).

4.2.3.1.2. Porosimetría de mercurio

La porosidad y la distribución de tamaños de poros del mortero de cemento, antes y después de ser impregnado con el Protectosil y el Ormosil, se caracterizaron a través de porosimetría de intrusión de mercurio. En la Figura 4.2.3. y en la Tabla IV.2.3. se representan los resultados obtenidos, que revelan la distinta forma en que ambos tratamientos ocluyen los poros. La porosidad total (poros abiertos) del mortero es del 9,26%. El mayor número de poros (5,36%), de tamaño comprendido entre 0,1 y 0,01 μm , corresponden a la matriz cementante y los restantes (de mayor diámetro) pertenecen a la zona de transición interfacial pasta-árido (6).

El Protectosil no modifica la porosidad total de los morteros, constituida en más de un 50% por los poros de la matriz cementante (0,1 y 0,01 μm), lo que da idea de la escasa profundidad de penetración del tratamiento, si bien varía la distribución de

tamaños de poros, disminuyendo ligeramente el porcentaje de los de diámetro inferior a $0,1\ \mu\text{m}$ e incrementando la proporción de los de un tamaño comprendido entre 10 y $0,1\ \mu\text{m}$.

El Ormosil impregnado sobre la superficie del mortero, disminuye la porosidad un 38%, al rellenar los poros de tamaño inferior a $0,1\ \mu\text{m}$ (los de diámetro inferior a $0,01\ \mu\text{m}$ desaparecen por completo).

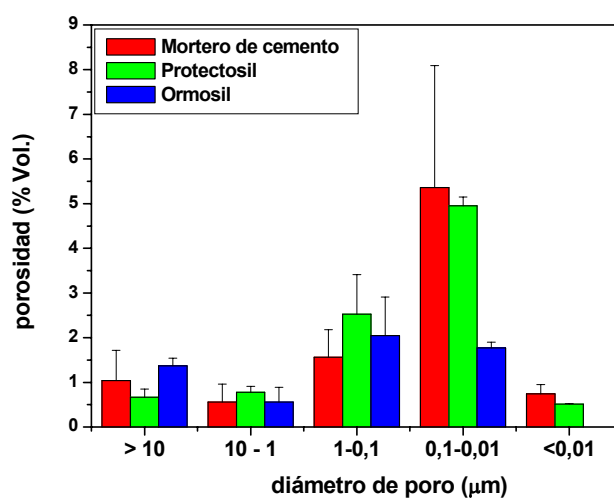


Figura 4.2.3.- Distribución de tamaños de poros del mortero de cemento sin tratar (barras rojas) y tras la aplicación de los antigraffiti, Protectosil (barras verdes) y Ormosil (barras azules)

Tabla IV.2.3.- Porosidad total y distribución de tamaños de poros del mortero de cemento sin impregnar (M. CEM.), e impregnado con los dos tratamientos, Protectosil (M.CEM. – P) y Ormosil (M. CEM. – O) (% Volumen)

	Porosidad (% volumen)					
	total	> 10 μm	10-1 μm	1-0,1 μm	0,1-0,01 μm	<0,01 μm
M. CEM.	9,26 \pm 1,24 (100%)	1,04 \pm 0,68 (11,23%)	0,56 \pm 0,40 (6,05%)	1,56 \pm 0,62 (16,85%)	5,36 \pm 2,73 (57,88%)	0,74 \pm 0,21 (7,99%)
M. CEM.-P	9,43 \pm 0,78 (100%)	0,67 \pm 0,18 (7,10%)	0,78 \pm 0,13 (8,27%)	2,53 \pm 0,88 (26,83%)	4,95 \pm 0,20 (52,49%)	0,51 \pm 0,01 (5,41%)
M. CEM.-O	5,74 \pm 1,15 (100%)	1,37 \pm 0,17 (23,87%)	0,56 \pm 0,33 (9,76%)	2,05 \pm 0,86 (35,71%)	1,77 \pm 0,13 (30,84%)	0 (0%)

4.2.3.1.3. Resistencias

En las probetas de mortero de cemento de dimensiones normalizadas, 4x4x16 cm, se determinaron las resistencias a compresión y flexotracción, de acuerdo a la norma UNE-EN 196-1: 2005 que describe el método para la determinación de la resistencia a compresión y opcionalmente a flexión de morteros de cemento.

La resistencia a compresión determinada, 55,1 MPa, cumple las prescripciones establecidas que establecen valores entre 42,5 y 62,5 MPa (N/mm²) para un cemento tipo I 42,5 a los 28 días (UNE-EN 197-1: 2000). A flexión se obtuvo un valor de 10,2 MPa.

En morteros de cemento con la misma relación árido-cemento y con mayor contenido en agua (w/c (agua/cemento) = 0,6 - 0,8), se han obtenido resistencias más bajas, 37 N/mm², producto de la mayor porosidad de la muestra, 16,68% (7).

4.2.3.2. Caracterización hídrica

4.2.3.2.1. Porosidad accesible al agua y coeficiente de saturación

En la Tabla IV.2.4. se presentan los valores de la porosidad accesible al agua y del coeficiente de saturación del mortero de cemento, antes y después de su impregnación con los *antigraffiti*, observándose que la saturación (48 horas de inmersión a presión atmosférica) alcanza valores similares en el sustrato impregnado con Protectosil y sin impregnar, resultados que coinciden con el mínimo descenso de la porosidad accesible al agua provocado por este tratamiento. Por contra en las muestras tratadas con Ormosil la reducción de la cantidad de agua que el material absorbe libremente es significativa.

La porosidad accesible al agua del mortero de cemento alcanza el 9,18% y experimenta, tal y como se acaba de señalar, una reducción de tan sólo un 11,87% tras ser impregnado con el producto comercial, y de un 40,63% cuando el tratamiento aplicado es Ormosil.

Los valores de porosidad accesible al agua de las muestras son algo inferiores a los obtenidos por intrusión de mercurio, si bien es sabido que los métodos de saturación de las especies proporcionan valores de porosidad más bajos cuando al extraer las muestras de los líquidos una mayor o menor cantidad fluye fuera de los poros del material (8). La cantidad que quede retenida en el interior vendrá determinada por tanto por las fuerzas capilares, cuya magnitud depende de la sección de los poros y de la longitud de los capilares que forman. Las mayores diferencias entre ambos tipos de determinaciones porosimétricas (accesible al agua e intrusión de mercurio) se producirán por tanto, en materiales que posean poros de mayor diámetro, en los se crean espacios libres donde el agua puede fluir y dejar de ser absorbida por el material.

El grado en el que los poros se rellenan de líquido depende, entre otros factores, de su estructura, del ángulo de contacto, de la tensión superficial del líquido, además del método y tiempo de saturación. Berkman, A.S. et al. (8) apuntan, además, a la morfología de las muestras. Así, en las más pequeñas penetra más líquido que en las de mayor tamaño (el tamaño de muestra adecuado debe tener una longitud igual a la altura a la que el líquido es elevado por el más grande de sus capilares), y la diferencia entre las determinaciones porosimétricas en ambos tipos de muestra (grandes y pequeñas) es más marcada cuanto mayor es el diámetro de los poros del material. En este caso, no se tiene en cuenta este factor, pues todas las muestras presentan tamaño similares.

Tabla IV.2.4.- Porosidad accesible al agua (% volumen) y coeficiente de saturación (% masa) del mortero de cemento antes (M.CEM.) y después de la aplicación de los antigraffiti, Protectosil (M.CEM. -P) y Ormosil (M.CEM. - O)

	Porosidad accesible al agua (% volumen)	Coeficiente de saturación (% masa)
M. CEM.	9,18 ± 0,12	5,59 ± 0,01
M. CEM. - P	8,09 ± 0,19	5,05 ± 0,01
M. CEM. - O	5,45 ± 0,23	2,97 ± 0,10

4.2.3.2.2. Permeabilidad al vapor de agua

Las determinaciones de la permeabilidad al vapor de agua de las muestras antes y después de ser impregnadas superficialmente con los *antigraffiti*, se recogen en la Tabla IV.2.5., donde se expresan los resultados en forma de coeficiente de permeabilidad al vapor de agua, δ (kg/ m s Pa), y descenso en porcentaje, del valor de este parámetro.

Es difícil comparar los resultados obtenidos con los disponibles en la bibliografía, porque el flujo de vapor a través de los materiales se puede expresar en diferentes términos (resistividad, resistencia, permeabilidad...) y unidades, y aun cuando estos se expresan de la misma forma, los resultados se obtienen bajo diferentes condiciones experimentales, entre otras el tipo de procedimiento: “vaso seco” o “vaso húmedo”. En el primero un vaso que contiene desecante se sella con una muestra, colocándose este sistema dentro de uno a mayor humedad, de tal forma que el flujo de vapor se produce hacia el interior del vaso, mientras que en el segundo, empleado en este trabajo de investigación, el espécimen tapa la boca de un recipiente que contiene agua o una disolución, que produce una elevada humedad relativa dentro de un sistema con HR muy baja, produciéndose un flujo de vapor desde el vaso hacia el exterior (9).

Además, en el caso de morteros de cemento, las relaciones árido-cemento y agua-cemento (w/c), varían de unos trabajos a otros, y la incorporación de aditivos, también es distinta, lo que modificaría la porosidad y por tanto la permeabilidad al vapor de agua. Sin embargo pueden emplearse como indicación general de los valores que se pueden esperar.

Así la permeabilidad al vapor de agua del mortero de cemento objeto de estudio, $0,89 \cdot 10^{-11}$ kg/ m s Pa, es muy superior a la determinada por Frattolillo, A. *et al.* (10) en un mortero con una relación w/c ligeramente inferior ($0,12 \cdot 10^{-11}$ kg/ m s Pa), o a la encontrada en la literatura para un hormigón ($0,5 \cdot 10^{-11}$ kg/ m s Pa) (11), valores de estos últimos materiales más próximos a los de un aislante térmico, como el poliesterino expandido (entre $0,31$ - $0,52 \cdot 10^{-11}$ kg/ m s Pa) (12). En morteros de enlucidos monocapa en los que el agua de amasado es muy superior (w/c = 1,2), se obtienen en cambio

valores inferiores, $0,71 \cdot 10^{-11}$ kg/ m s Pa, porque a la mezcla de cemento (CEM I 52,5 N), arena y CaCO_3 , se incorporan aditivos (plastificante y aireante) que modifican la porosidad. Lógicamente el empleo de relaciones w/c superiores, aumenta la porosidad y la permeabilidad, así, para una relación w/c = 1,67, la permeabilidad es de $1,32 \cdot 10^{-11}$ kg/m s Pa **(13)**.

Estos mismos autores, Fernández, V. *et al.* **(13)**, comparan sus resultados con los de una lechada tradicional, cuya permeabilidad inferior, $0,5 \cdot 10^{-11}$ kg/m s Pa, se reduce drásticamente al ser recubierta con una membrana sintética, alcanzando un valor de $0,1 \cdot 10^{-11}$ kg/m s Pa, que equivale a un descenso de la permeabilidad del 78%, muy superior al determinado en la probeta de mortero de cemento impregnada con Ormosil (30,35%) (Tabla IV.2.5.).

Tabla IV.2.5.- Permeabilidad al vapor de agua del mortero de cemento (M. CEM.) y descenso de permeabilidad de las muestras tratadas con Protectosil (M. CEM. – P) y Ormosil (M. CEM – O)

M. CEM.	M. CEM. - P	M. CEM. - O
$\delta \cdot 10^{-12}$ (kg/ m s Pa)	descenso %	
8,87 ± 0,75	10,17 ± 6,22	30,35 ± 2,08

El descenso de permeabilidad provocado por el Protectosil, es bajo, de tan sólo el 10,61% si se compara con los determinados por Puterman, M. **(14)** en un mortero de cemento (cemento, cal y arena) tras la impregnación de diversos tratamientos hidro-repelentes. Así, el porcentaje de reducción es del 20,9% tras la aplicación de un metil-siliconato, de un 26,78% y un 32,51% tras la impregnación con siloxanos (en disolvente orgánico y dispersado en agua en forma de microemulsión, respectivamente) y de un 31,27% cuando el producto de tratamiento fue una silicona-poliuretano. Estos valores en cambio se asemejan al determinado en la probeta de mortero de cemento impregnada con Ormosil. Se trata éste, de un importante descenso de la permeabilidad del mortero (30,35%), relacionado con la disminución de la porosidad (fundamentalmente relleno de los poros del material de diámetro inferior a $0,1 \mu\text{m}$) que puede provocar adversas consecuencias en su estado de conservación **(15,16)**.

4.2.3.2.3. Ensayo de absorción de agua a baja presión

En términos de durabilidad y aplicación práctica, los morteros de cemento, especialmente en muros exteriores deben poseer una baja permeabilidad al agua. Sin embargo su estructura porosa capilar permite que esta penetre bajo presión, lentamente si el mortero es de gran calidad. La calidad va a depender de la cantidad de cemento en la mezcla, del grado de hidratación del cemento, del estado de compactación de la muestra, de la adherencia entre la pasta y los áridos, de la presencia o ausencia de fisuras y de las condiciones de curado. Para mejorar la resistencia a la entrada de agua en el sistema poroso de estos materiales se emplean aditivos en masa, que bien reducen el contenido en agua, o actúan como espesantes, etc. (17), o bien se aplican tratamientos hidro-repelentes directamente sobre sus superficies. Para establecer la eficacia hidrofugante de los dos tratamientos *antigraffiti* objeto de estudio, se determinó la cantidad de agua absorbida a baja presión antes y después de su aplicación sobre las superficies del mortero de cemento.

En la Figura 4.2.4. se representa la evolución de la cantidad de agua absorbida por las distintas superficies con el tiempo, que revela un descenso de la absorción en las probetas tratadas, superior en la impregnada con Ormosil. Así a los 60 minutos, el mortero de cemento absorbe $2,63 \text{ kg/m}^2 \text{ h}$ de agua (el área de contacto de la pipa con la superficie del material es de $5,7 \text{ cm}^2$). Tras la aplicación del Protectosil esta cantidad desciende hasta $1,67 \text{ kg/m}^2 \text{ h}$, y cuando la impregnación se realiza con Ormosil la reducción es muy superior, del orden del 97% ($0,09 \text{ kg/m}^2 \text{ h}$). De acuerdo a Nwaubani, S.O. y Dumbelton, J. (18), $0,35 \text{ kg/m}^2 \text{ h}$ es el valor que no debe ser excedido en superficies porosas bien protegidas, tal es el caso de la superficie del mortero de cemento tratada con Ormosil. La impregnada con Protectosil en cambio no satisface este requisito, aun cuando la reducción de la cantidad de agua absorbida es importante (37%) pero insuficiente para alcanzar el valor establecido. Este descenso depende tanto de la naturaleza hidrofugante del tratamiento protector, como de su capacidad para rellenar los poros del sustrato. En este caso, la mayor hidro-repelencia de las superficies tratadas con Ormosil se correlaciona directamente con los resultados de porosidad y permeabilidad, que han experimentado un mayor descenso.

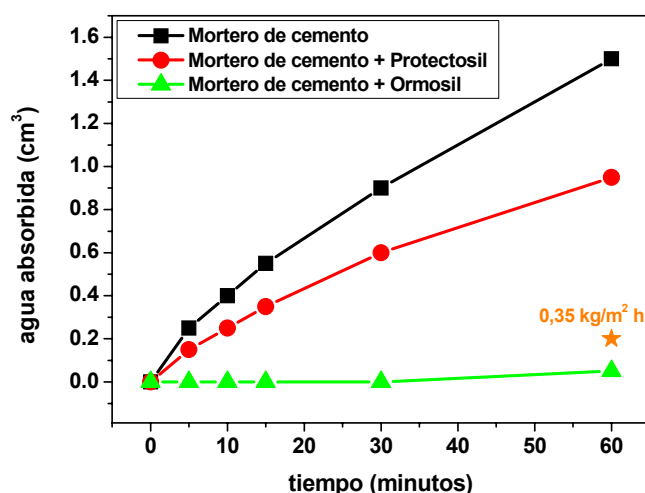


Figura 4.2.4.- Evolución con el tiempo de la cantidad de agua absorbida por las superficies de las probetas de mortero de cemento, antes y después de ser impregnadas con los antigraffiti

Los resultados del índice de eficiencia de los dos tratamientos (RP%) (18) (Tabla IV.2.6.), determinados por la siguiente expresión [1]:

$$RP\% = (Q_{st(ti)} - Q_{t(ti)}) / Q_{st(ti)} \cdot 100 \quad [1]$$

donde $Q_{st(ti)}$, es la cantidad de agua absorbida por el material sin tratar en un tiempo t_i , y $Q_{t(ti)}$ es la cantidad de agua absorbida por el material tratado con el *antigraffiti*, revelan que la superior capacidad protectora frente a la entrada de agua del Ormosil (100% de agua repelida frente al 40% alcanzado en el mortero tratado con Protectosil), se mantiene constante prácticamente a lo largo de la duración del ensayo (descenso de tan sólo un 5,3%). La menor capacidad hidro-repelente proporcionada por el Protectosil, tampoco sufre variaciones significativas durante los 60 minutos (3,3%).

Tabla IV.2.6.- Porcentajes de protección en los distintos intervalos de tiempo (ensayo de la pipa)

	tiempo (minutos)	5	10	15	30	60
Protectosil	RP %	40	37,5	36,4	33,3	36,7
Ormosil		100	100	100	100	94,7

4.2.3.2.4. Ensayo de absorción de la gota

La medida de la hidro-repelencia de las superficies de mortero de cemento tratadas a través del ensayo de la gota, revela la capacidad de ambos tratamientos para proteger las superficies. Este valor es muy alto en ambos casos (Tabla IV.2.7.), siendo ligeramente superior cuando se aplica Ormosil, donde la cantidad de agua repelida y/o evaporada es la máxima determinada por este ensayo.

Tabla IV.2.7.- Porcentajes de agua repelida y absorbida por las superficies de los morteros de cemento impregnadas con los dos antigraffiti, Protectosil (M. CEM. – P) y Ormosil (M. CEM. – O)

Tipo de superficie	% H ₂ O absorbida	% H ₂ O repelida
M. CEM. - P	0,48	99,52
M. CEM.-O	0	100

4.2.3.2.5. Ángulo de contacto y rugosidad

En la Tabla IV.2.8. se muestran los resultados del ángulo de contacto obtenidos en el mortero de cemento, que ponen de manifiesto el incremento de la hidrofobicidad de la superficie con los tratamientos.

El ángulo de avance aumenta mucho, tanto en las muestras tratadas con Protectosil como con Ormosil, tomando en ambos casos valores similares. La alta capacidad de absorción de agua del mortero de cemento sin tratar impide la obtención de medidas del ángulo de retroceso. Tras la aplicación de los *antigraffiti*, los valores obtenidos con Protectosil son superiores a los alcanzados con Ormosil.

Tradicionalmente la eficiencia de los tratamientos se ha evaluado a través del ángulo de avance, considerando que la protección de las superficies es insuficiente cuando los valores no son superiores a 90° (19). Brugnara, M. *et al.* (20) establecen que el ángulo de retroceso se relaciona con las zonas de mayor energía, donde se produce la absorción de agua y el de avance, con la porción más hidrofóbica de las superficies.

Por tanto, de acuerdo a las determinaciones del ángulo de retroceso se podría establecer una eficacia hidrofugante ligeramente superior en el caso del Protectosil (mayor valor del ángulo) que los ensayos previos han desestimado (ensayo de la pipa, ensayo de absorción de la gota), o bien ese incremento superior del ángulo de retroceso podría estar relacionado con diferencias de rugosidad de los dos tipos de superficies, sin embargo los valores (R_a) determinados no son muy diferentes (Tabla IV.2.8.).

Tabla IV.2.8.- Ángulo de contacto dinámico de avance (θ_a) y retroceso (θ_r), histéresis (θ_h), (en grados) y rugosidad (R_a , μm) del mortero de cemento sin impregnar (M. CEM.) e impregnado con los dos antigraffiti, Protectosil (M. CEM. – P) y Ormosil (M. CEM. – O)

	θ_a (°)	θ_r (°)	θ_h (°)	R_a (μm)
M. CEM.	48,43 \pm 5,01	s.d.	s.d.	2,77 \pm 1,18
M. CEM. - P	117,39 \pm 6,35	61,30 \pm 0,66	56,10 \pm 7,01	2,31 \pm 0,51
M. CEM. - O	120,20 \pm 6,59	45,00 \pm 6,20	75,20 \pm 5,14	2,70 \pm 1,06

s.d. sin determinar

4.2.3.2.6. Análisis comparativo de los diversos métodos de medida de hidro-repelenia

La mayor parte de los ensayos de hidro-repelenia coinciden en señalar la mayor capacidad hidrofugante alcanzada por el mortero de cemento impregnado con el Ormosil. Los resultados de porosidad accesible al agua y absorción de agua a baja presión muestran una clara relación. Así, el descenso de porosidad accesible al agua, más acusado tras la aplicación de este tratamiento (44% frente al 11%, apartado 4.2.3.2.1.), reduce en mayor medida la cantidad de agua absorbida a presión por el sustrato (97% frente al 36%, apartado 4.2.3.2.3.).

Las determinaciones de porosimetría mediante intrusión de mercurio también indican que el Ormosil provoca un importante descenso de la porosidad del sustrato (38%), mientras que la aplicación del tratamiento fluorado no induce variación alguna (apartado 4.2.3.1.2.).

Sólo las determinaciones de la eficacia hidrofugante del tratamiento protector a través del ensayo de la gota y de la medida ángulo de contacto dinámico de avance, no permiten destacar el comportamiento de un tratamiento sobre otro. En el primero de los ensayos la cantidad de agua repelida por las superficies impregnadas con Protectosil y Ormosil, es del 99,52 y 100%, respectivamente (apartado 4.2.3.2.4.). Similares son también los valores del ángulo de avance, 117,39° y 120,20° en las tratadas respectivamente con Protectosil y Ormosil (apartado 4.2.3.2.5.). Por contra, el ángulo de retroceso es superior cuando se aplica el Protectosil sobre la superficie del mortero (apartado 4.2.3.2.5.).

Ahora bien, cada uno de los métodos se refiere a un aspecto distinto de la caracterización superficial de un material. Así, la cantidad de agua absorbida a baja presión (ensayo de la pipa), dependiente de la hidrofugacidad y porosidad superficial (estrecha correlación de los resultados de este último ensayo con los de la pipa), representa la hidro-repelencia a largo plazo. El ángulo de contacto dinámico se relaciona en cambio con la hidro-repelencia instantánea (a corto plazo) de las superficies. Sin embargo la consideración del de avance o el de retroceso para determinar la habilidad protectora de los tratamientos superficiales puede conducir en este caso, a erróneas interpretaciones (21).

En materiales pétreos, el ángulo de avance aumenta inmediatamente con la aplicación de un tratamiento superficial a diferencia del de retroceso. Los estudios de Brugnara, M. *et al.* (20) con distintas concentraciones de tratamiento protector revelan, que el primero de los ángulos (avance) aumenta incluso con pequeños incrementos de la concentración de producto aplicado (0,5% w/w), mientras que para que ascienda el de retroceso es necesario alcanzar concentraciones superiores (6% w/w).

Por tanto los resultados del ángulo de retroceso determinados en el material impregnado con los dos *antigraffiti*, destacan la eficacia hidro-repelente del Protectosil frente al Ormosil, siendo en cambio, este último tratamiento más sellante.

En el ensayo del ángulo de contacto la introducción de la muestra y su retirada del líquido dura pocos minutos (agua poco tiempo en contacto con las superficies,

hidro-repelencia a corto plazo), por contra el ensayo de la pipa simula condiciones más agresivas (una columna de agua de 5 cm de altura, equivale a la presión ejercida por lluvias con vientos que poseen una velocidad de 100 km/h (22)), estando la absorción de agua controlada por la porosidad superficial del sustrato.

4.2.4. Determinación de la profundidad de penetración de los tratamientos protectores

4.2.4.1. BSE/EDX

La penetrabilidad de los tratamientos protectores depende de múltiples factores, tales como, composición, tamaño de la molécula, viscosidad, modo de aplicación, porosidad total de la muestra, distribución e interconexión de poros, etc. (23). Además, el espesor de los materiales protectores debe ser lo más grande posible, para incrementar su hidrofugacidad y durabilidad (24).

Para determinar la profundidad de penetración del tratamiento comercial (Protectosil), se ha recurrido a imágenes de *back-scattering* acompañadas de mapas EDX, que permiten obtener una distribución espacial del contenido en F y por ende del *antigraffiti*, en las secciones transversales a la superficie del mortero de cemento. El análisis del contenido en F, a través de microanálisis EDX, ha permitido a Brugnara, M. *et al.* (24) determinar la profundidad de penetración de un polímero fluorado en un mármol (0,5-0,7% de porosidad) y una caliza fosilífera (porosidad mayor del 30%).

En la Figura 4.2.5., se observa una profundidad máxima de penetración del Protectosil en el mortero de cemento de 80 μm , que coincide con la media del resto de imágenes BSE/EDX.

Con este mismo procedimiento, no se ha podido detectar la profundidad de penetración del Ormosil en el mortero de cemento, dado el escaso contenido del elemento trazador, Zr en este caso, que posee el tratamiento.

La distinta distribución de los tratamientos protectores sobre la superficie, condiciona diferentes niveles de efectividad. Según Di Gennaro, F. *et al.* (5) a mayor profundidad de penetración, mayor durabilidad del tratamiento frente a la radiación ultravioleta, sin embargo los tratamientos *antigraffiti* actúan como barrera física (frente a las pintadas) cuando se distribuyen sólo en superficie, como en este caso, y pierden sus propiedades protectoras cuando son absorbidos por los materiales (25).

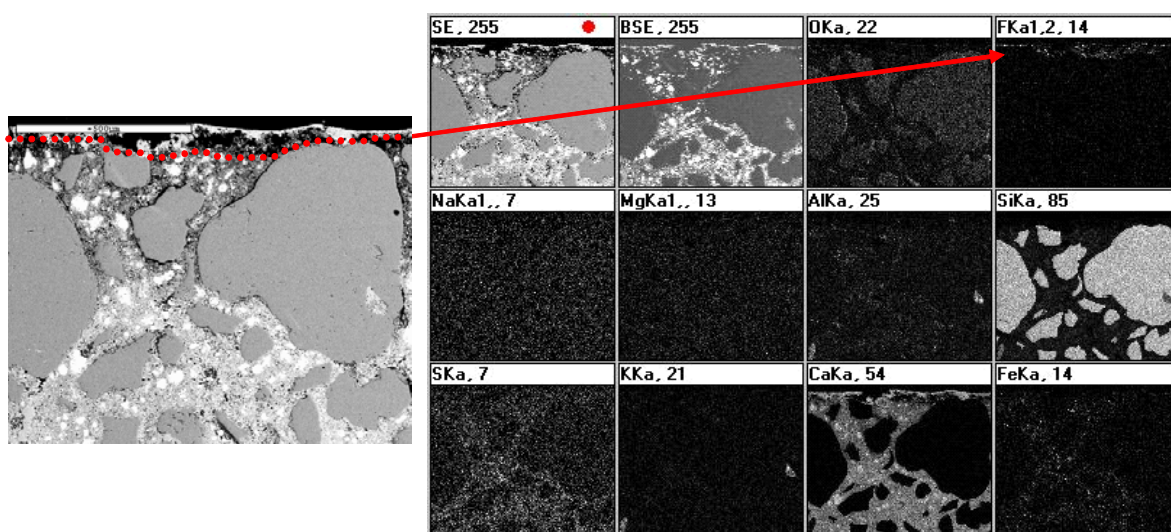


Figura 4.2.5.- Micrografía de una sección transversal del mortero de cemento, junto con "mapping" de distintos átomos, incluido el flúor

Las imágenes SEM de electrones secundarios también permiten determinar la forma en que los tratamientos protectores se distribuyen por la superficie y el sistema poroso de distintos materiales. Di Gennaro, F. *et al.* (5), evalúan la distribución de tratamientos *antigraffiti* sobre distintos materiales pétreos: mármol rojo de Verona, mármol de Carrara y travertino Classico, con esta técnica. Álvarez de Buergo, M. *et al.* (26) determinan el grado, tipo de recubrimiento y la profundidad de penetración, de distintos productos hidrofugantes aplicados en calizas. Estos autores señalan como factor clave que controla la profundidad de penetración, la distribución de tamaños de poros (observan que un mayor porcentaje de poros con diámetro mayor de 5 micras, favorece la absorción de los productos), en lugar del porcentaje de porosidad accesible de las muestras.

En las muestras estudiadas en el presente trabajo, sin embargo, no se han distinguido variaciones morfológicas significativas en las imágenes de microscopía electrónica de barrido de las secciones perpendiculares a las caras tratadas, que permitan determinar la profundidad de penetración de ambos tipos de tratamiento con esta técnica.

4.2.4.2. Raman

Los espectros Raman obtenidos a lo largo de distintas secciones de las muestras impregnadas, revelan que el Ormosil se localiza, aproximadamente, en las 35 primeras micras de espesor de la muestra, a contar desde la superficie (Figura 4.2.6.), al detectarse a 2908 cm^{-1} la señal de tensión simétrica de los grupos CH_3 , mientras que no hay evidencias de la distribución del Protectosil.

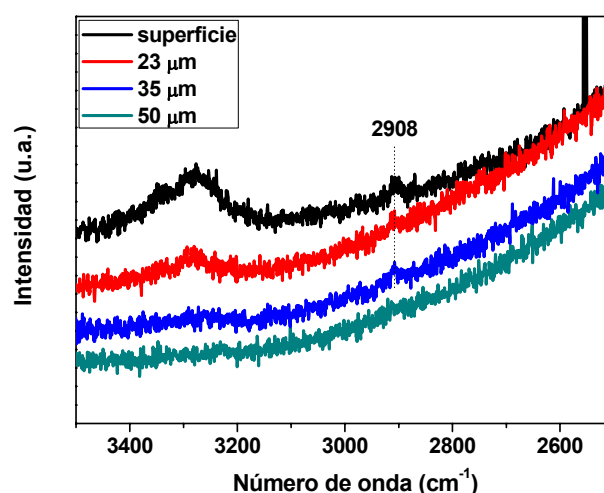


Figura 4.2.6.-Espectros Raman del mortero de cemento impregnado con Ormosil, en la superficie del sustrato y en profundidad

Estas diferencias en la profundidad de penetración de ambos tratamientos no son significativas, teniendo en cuenta las determinaciones porosimétricas previas; pudiendo estar relacionadas bien con las características de las propias muestras analizadas y/o con la diferente técnica empleada, en cada caso.

4.2.5. Estudio de la interacción del sustrato en polvo con los tratamientos

Tal y como se ha señalado previamente en el capítulo experimental, los estudios de la interacción de los tratamientos se han realizado sobre pasta de cemento (evitando de esta forma el efecto del árido), para simplificar el número de fases objeto de estudio.

4.2.5.1. FTIR

Los espectros infrarrojos de la pasta de cemento impregnada con los dos tratamientos (Figura 4.2.7.), revelan la distinta forma en que los mismos son absorbidos por el material. Si bien los porcentajes de dilución son iguales en ambos casos (5 y 75% en volumen, de Protectosil en agua y de Ormosil en n-propanol) la relación sustrato/*antigraffiti* empleada ha sido distinta ($1\text{g}/25\text{cm}^3$ y $1\text{g}/10\text{cm}^3$ cuando se aplican respectivamente, Protectosil y Ormosil). De esta forma la cantidad de Protectosil aplicada ha sido inferior a la de Ormosil, sin embargo su presencia en el espectro infrarrojo es claramente visible, aun cuando se impregna en su forma más diluida, como muestra el espectro de la Figura 4.2.7., en el que también se distinguen las bandas de vibración de silicatos (982 cm^{-1}), sulfatos (1111 cm^{-1}), carbonatos (875), y portlandita (3642 cm^{-1} , banda no mostrada). Cuando la concentración de este producto es mayor, apenas se distinguen, en cambio, las bandas del sustrato, y si las del tratamiento fácilmente absorbido por la pasta de cemento.

Los espectros infrarrojos de las muestras impregnadas con dos concentraciones distintas de Ormosil, son más similares entre sí. Se observa un descenso de la intensidad de las principales bandas de vibración del tratamiento, con el aumento de su grado de dilución (Figura 4.2.7.), si bien en ambos casos se distinguen las señales del sustrato.

No hay evidencias de la interacción sustrato- tratamientos (formación de enlace covalente), al no detectarse la aparición de nuevas bandas en los espectros infrarrojos de las muestras impregnadas.

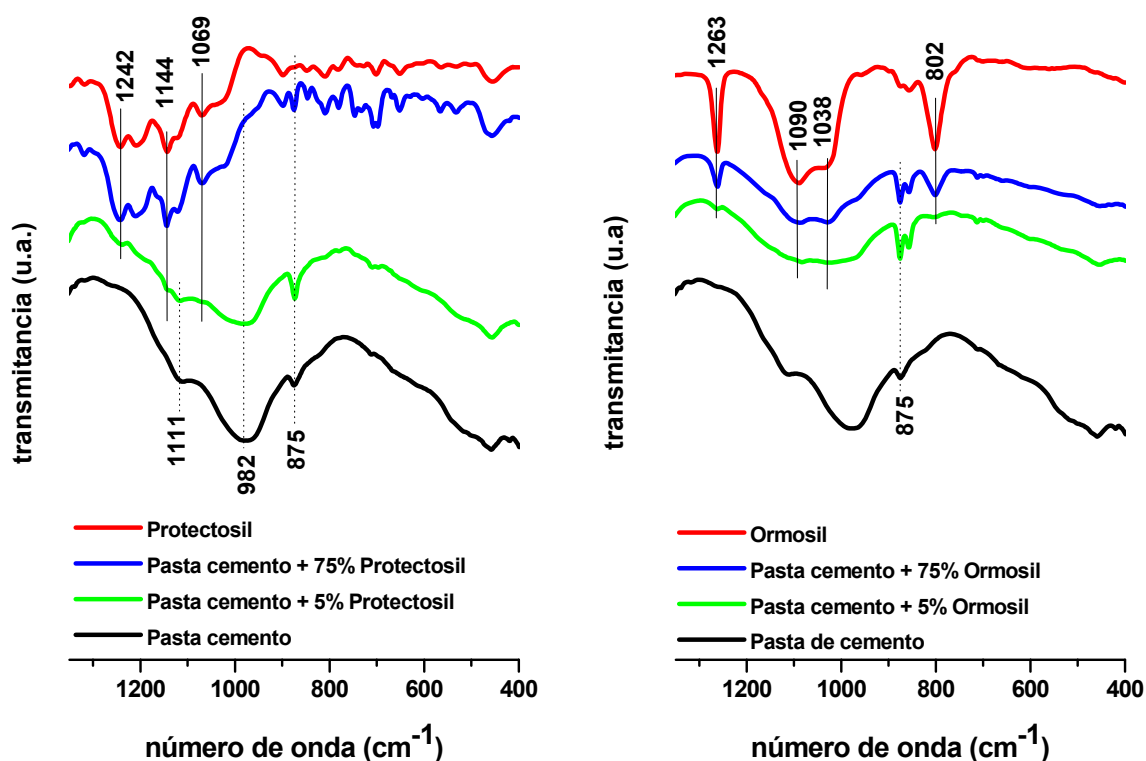


Figura 4.2.7.- Espectros infrarrojos de la pasta de cemento impregnada con distintos grados de dilución (5 y 75%) de los antigraffiti, Protectosil (izquierda) y Ormosil (derecha) junto con los del substrato y tratamientos, a modo de referencia

4.2.5.2. Análisis termogravimétrico y de flujo de calor

El análisis del flujo de calor (Figura 4.2.8.) de las distintas muestras de pasta de cemento impregnadas (5 y 75% vol. de los tratamientos en sus respectivos disolventes) y sin impregnar, revela fundamentalmente la presencia de tres tipos de señales endotérmicas (excepto en la tratada con Protectosil al 75%) (Figura 4.2.8.). La primera de ellas próxima a los 100°C, está relacionada con la pérdida de agua, la segunda, con la descomposición de la portlandita entre 433 y 445°C y la última, con el desprendimiento de CO₂ de la calcita, alrededor de los 700°C. La presencia del *antigraffiti* fluorado, en su versión más diluida (5%), retrasa ligeramente la temperatura de deshidroxilación (6°C) y adelanta la temperatura de descarbonatación unos 20°C. Se observa además, la presencia de una señal exotérmica en torno a los 400°C, producto de la combustión de las unidades fluorocarbonadas del polímero. El retraso de la temperatura de deshidroxilación del Ca(OH)₂ podría ser aparente, y resultado del solapamiento del proceso exotérmico de

combustión del Protectosil y del endotérmico de deshidroxilación de la portlandita, que desvía el máximo, pero no el final del proceso y disminuye el área del pico observado. Sin embargo el adelantamiento de la temperatura de descarbonatación podría indicar la existencia de interacción química entre las partículas de calcita y el propio polímero.

En la muestra impregnada con mayor concentración de Protectosil (75%), únicamente se distinguen las señales exotérmicas del producto, a 309, 430 y 532°C (esta última registrada a mayor temperatura que en la curva de flujo de calor del polímero, 457°C), señalando que gran cantidad de producto de tratamiento es fácilmente absorbido por las partículas de pasta de cemento. (Figura 4.2.8., izquierda).

Cuando el material se impregna con Ormosil, no se aprecian diferencias significativas en la curva de flujo de calor (Figura 4.2.8.), salvo que la menor presencia de producto (5% vol.) adelanta la temperatura de deshidroxilación (6°C) y retrasa la de descarbonatación (11°C), mientras que su aplicación más concentrada (75% vol.), retrasa la descomposición de la portlandita (4°C).

La curva DTG de la pasta de cemento se caracteriza por la presencia de inflexiones a 87, 433, 672 y 696°C (Figura 4.2.8.). En la impregnada con la menor concentración de Protectosil se registran dos más, a 391 y 534°C, características de la descomposición del tratamiento fluorado (apartado 4.1.3.), que son las únicas señales visibles (junto con la de pérdida del agua) en el diferencial del termograma de la muestra impregnada con el Protectosil al 75% (Figura 4.2.8.).

El recubrimiento de las partículas de pasta de cemento con Ormosil, parece ralentizar la pérdida de agua del gel, sin embargo el porcentaje de pérdida de masa por deshidroxilación de la portlandita entre aproximadamente 416-445°C (en la pasta de cemento sin tratar), no se incrementa en las muestras impregnadas (2,5-2,6% en las tratadas y 2,8% en la del material de referencia), producto de una contribución retrasada del agua. Las distintas concentraciones de este tratamiento provocan un incremento de la velocidad de pérdida de masa de la muestra analizada alrededor de los 600°C, producto de la descomposición de sus unidades alquílicas, más intensa cuanto menor es el grado de dilución del producto (Figura 4.2.8.).

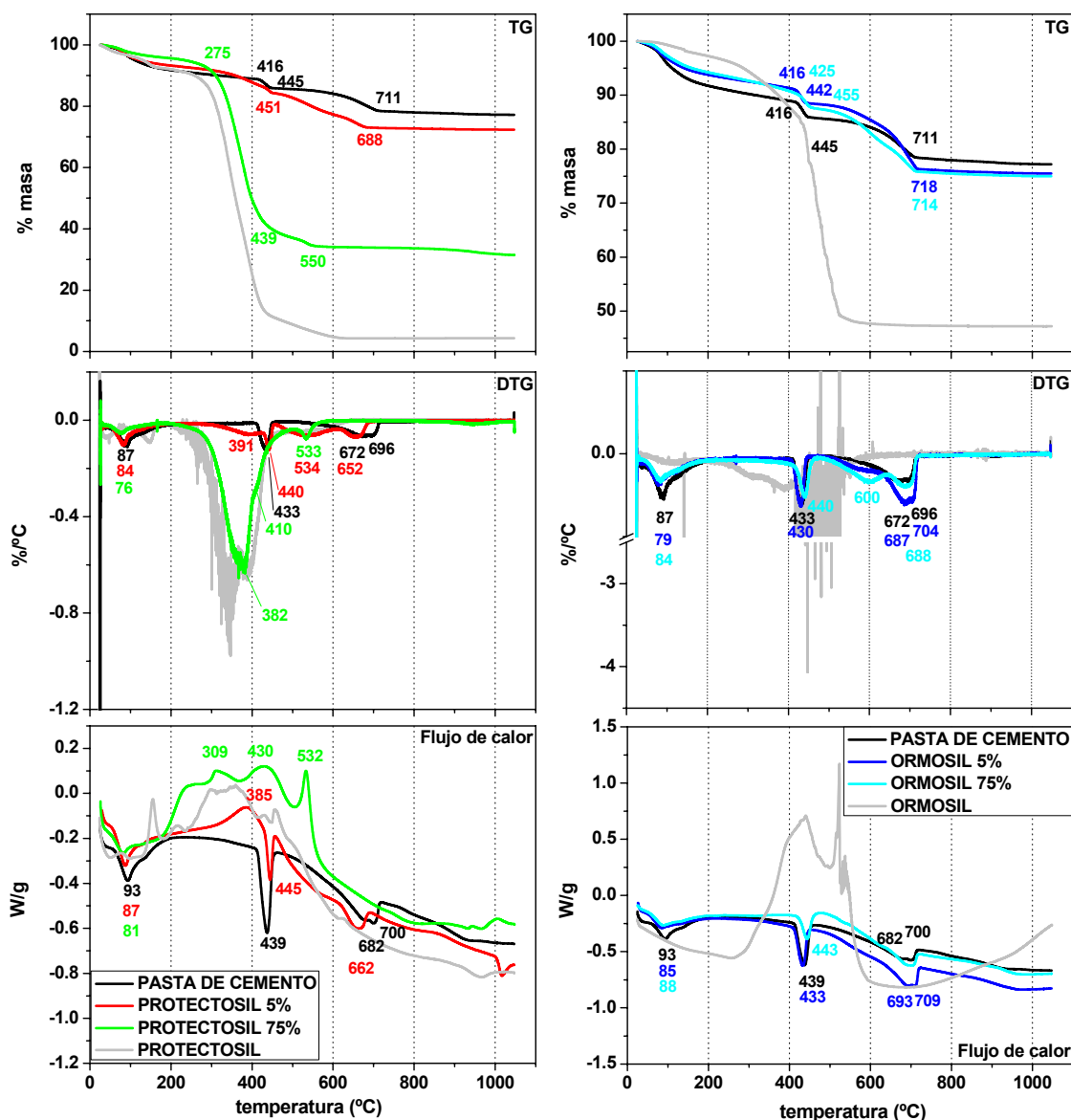


Figura 4.2.8.- Curvas, de arriba a abajo, TG, DTG y DSC de la pasta de cemento sin impregnar, e impregnada con distintos porcentajes de los dos tratamientos antigraffiti (5% y 75% de antigraffiti disueltos en sus respectivos disolventes), Protectosil (izquierda) y Ormosil (derecha)

En relación a los porcentajes de pérdida de masa de las distintas muestras, representados en la Tabla IV.2.9., a distintos intervalos de temperatura seleccionados, la presencia de los tratamientos (con distinto grado de dilución), incrementa la pérdida total de masa, disminuyendo también en todos los casos la que se produce inicialmente

(hasta los 100°C) (Tabla IV.2.9.), debido al desplazamiento del agua de los poros más grandes al aplicar los tratamientos.

Tabla IV.2.9.- Porcentajes de pérdida de masa de la pasta de cemento, antes (P. C.) y después de ser impregnada con los dos tratamientos antigraffiti, Protectosil y Ormosil (5 y 75% en volumen de los tratamientos, en sus respectivos disolventes)

°C		P. C.	5% P	75% P	Protectosil	5% O	75% O	Ormosil
25-100	H ₂ O	4,22	3,86	2,51	3,66	3,23	2,75	0,71
100-400	OH (gel, etc.)	6,83	8,37	47,89	71,07 (entre 300 y 400°C, 58,88%)	5,48	6,50	11,47
400-600	OH (Ca(OH) ₂)	4,89	10,47	15,50	20,49	5,87	7,74	40,14
600-1047	CO ₂	6,87	5	2,64	0,43	9,93	8,05	0,48
Total		22,81	27,7	68,54	95,65	24,51	25,04	52,8

El Protectosil incrementa la pérdida de masa entre los 100 y los 600°C, rango de temperaturas en el que el tratamiento pierde el 91,56% de masa, de un total del 95,65% (sólo entre los 300 y 400°C, la pérdida alcanza el 58,8%). Entre 600 y 1047°C, la pérdida de CO₂ es menor, especialmente en la impregnada con mayor cantidad de Protectosil (Tabla IV.2.9.).

Cuando se impregna con Ormosil, el incremento de pérdida de masa de la pasta es similar, independientemente de la concentración de producto aplicado (1,7 y 2,2%, en la recubierta con Ormosil al 5 y al 75%, respectivamente). Se observa en relación a la pasta de cemento, una menor presencia de agua en las muestras impregnadas, que experimentan mayores pérdidas entre los 400 y 600°C, debido a la descomposición del tratamiento. Entre los 100 y 400°C en cambio, la pérdida de masa no aumenta a pesar de que el tratamiento si se descompone en este rango de temperaturas (pérdida de masa del 11,47%), pudiendo señalar que el recubrimiento de las partículas, dificulta la pérdida de agua del gel C-S-H. A diferencia de las muestras impregnadas con Protectosil, en éstas la pérdida de CO₂ aumenta a pesar de la escasa contribución del tratamiento (0,48%), lo que podría señalar su mayor grado de carbonatación; sin embargo la inflexión a 600°C en las curvas DTG de la pasta de cemento impregnada con diferentes grados de dilución del

Ormosil, podría indicar la existencia de algún tipo de interacción sustrato-tratamiento (Tabla IV.2.9.).

A partir de las determinaciones anteriores (Tabla IV.2.9.), es posible cuantificar la cantidad de los distintos tratamientos que se deposita sobre la pasta de cemento: 6,7% y 62,8 % en las impregnadas con Protectosil al 5 y 75%, respectivamente y 5,7% y 12,8% en las tratadas Ormosil, con los mismos grados de dilución anteriores.

4.2.5.3. BET

El método BET se ha empleado en la determinación de la superficie específica y la estructura porosa de las partículas de cemento, caracterizadas previamente a través de espectroscopía infrarroja y termogravimetría, antes y después de ser impregnadas con los tratamientos protectores.

La superficie específica BET-N₂ de la pasta de cemento sin impregnar es de 46,80 m²/g (Figura 4.2.9.). Tras la aplicación de los dos tratamientos *antigraffiti* en su estado más diluido (5%), el área BET descende en ambos casos alcanzando valores similares (26,68 y 25,47 m²/g, en las tratadas con Protectosil y Ormosil, respectivamente). Cuando se añade más cantidad de *antigraffiti* (dilución al 75%), los valores determinados son muy inferiores, 2,36 m²/g en el caso del Protectosil y 1,73 m²/g en el del Ormosil, señalando la mayor capacidad de este último tratamiento para ocluir los poros del material, a pesar de que la cantidad de producto depositada sobre las partículas del material, determinada por termogravimetría, es muy inferior a la de Protectosil (apartado 4.2.5.2.).

En la Figura 4.2.10. se muestran las distintas distribuciones de tamaño de poros de la pasta de cemento. Sin impregnar presenta una distribución bimodal, con una primera familia de poros de diámetro entre 1 y 10 nm, del gel C-S-H y una segunda de tamaños comprendidos entre 10 y 100 nm, que representan la porosidad capilar (27), que se mantiene tras la aplicación del Protectosil más diluido (5%), aunque la porosidad total disminuya. Cuando es la disolución de Ormosil menos concentrada (5%) la que se incorpora al sustrato en polvo, la reducción de la porosidad se asocia al relleno intenso

de la familia de poros de menor diámetro de la pasta, y al relleno parcial de la de 10 a 100 nm.

La aplicación de los tratamientos concentrados provoca el relleno total de los poros de la pasta.

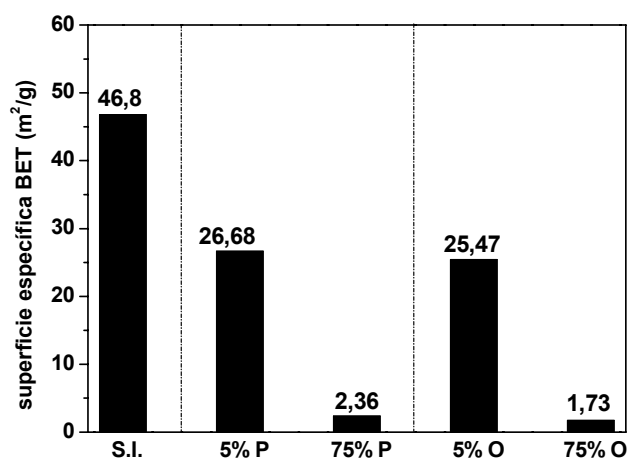


Figura 4.2.9.- Superficie específica BET (m²/g) de la pasta de cemento sin impregnar (S.I.) y después de ser tratada con distintos porcentajes (5 y 75%) de los tratamientos antigraffiti (P = Protectosil y O = Ormosil)

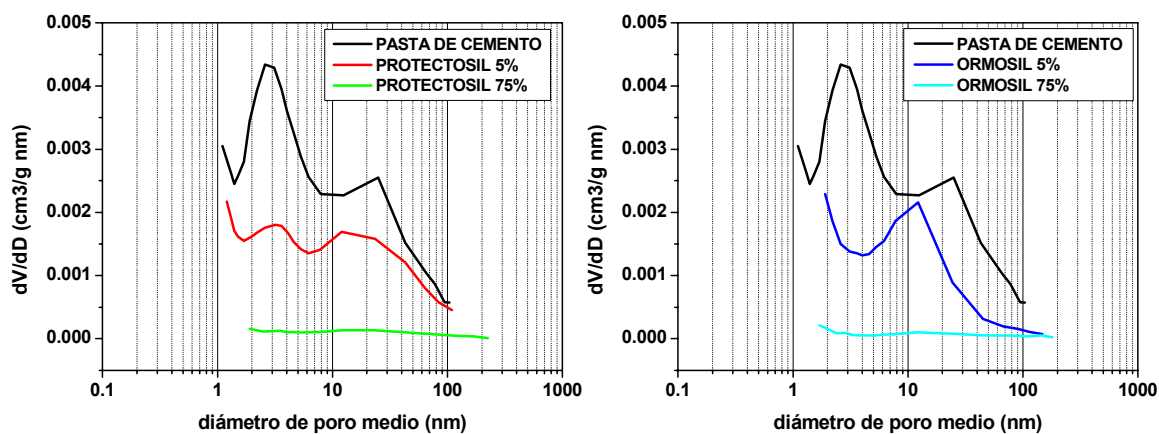


Figura 4.2.10.- Distribución de tamaños de poros de la pasta de cemento antes y después de ser impregnada con distintas proporciones de los tratamientos antigraffiti

4.2.5.4. RMN

La resonancia magnética de ^{29}Si proporciona información cuantitativa de las fracciones de silicio presentes en distintos entornos tetraédricos (Q^i ; Q = tetraedro de Si,

i = número de oxígenos que se unen a otros tetraedros ($0 \leq i \leq 4$)), que puede ser de gran utilidad para analizar las posibles interacciones entre materiales de construcción y tratamientos protectores, ya que éstas pueden afectar tanto a la reactividad de los polímeros como al estado de conservación de los sustratos (28,29).

Se caracteriza el espectro de ^{29}Si de la pasta de cemento, representado en la Figura 4.2.11., por la aparición, fundamentalmente, de tres resonancias a -71,1, -79,3 y -85,2 ppm, que se asignan respectivamente, a la belita sin reaccionar (Q^0) y a los grupos de final (Q^1) y mitad de cadena (Q^2) del gel C-S-H. Las de menor intensidad son de difícil asignación, por lo que es necesario deconvolucionar el espectro para identificar las resonancias a -68,4 y -74,6 ppm, características de unidades Q^0 , y la señal a -82,3 ppm que corresponde a Q^2 (3,30).

En los espectros de las mezclas (cemento + *antigraffiti*) (Figura 4.2.11.) los picos a -69,4 ppm del Protectosil y a -67,6 ppm del Ormosil, atribuidos a unidades T^3 ($R'Si(OSi)_3$), contribuyen a incrementar la señal Q^0 del material sin reaccionar. Prueba de la interacción de los productos *antigraffiti* con la pasta de cemento, son los cambios observados en la zona del espectro donde se localizan las resonancias asignadas a las unidades de la cadena. Así, se observa como las distintas impregnaciones provocan un incremento del porcentaje de unidades Q^2 en relación a las Q^1 (Tabla IV.2.10.).

La aplicación de una mayor cantidad de Ormosil no aumenta la relación Q^2/Q^1 . Ahora bien, teniendo en cuenta la baja relación señal/ruido del espectro de la pasta impregnada con Ormosil al 75%, el porcentaje de las áreas de las señales calculado en este caso, puede no ser del todo representativo.

Este incremento del grado de polimerización de las cadenas de silicatos, que probablemente incremente la resistencia del gel y por tanto la de la pasta de cemento, también ha sido observado por Beaudoin, J. *et al.* (31) al estudiar la interacción de diversos compuestos orgánicos con el gel C-S-H. Atribuyen estos autores este hecho, beneficioso para mitigar los posibles efectos de la alteración por agentes agresivos, a la intercalación de las moléculas orgánicas en la estructura del gel, o a la unión en sitios de defecto donde faltan tetraedros puente, o ambos fenómenos.

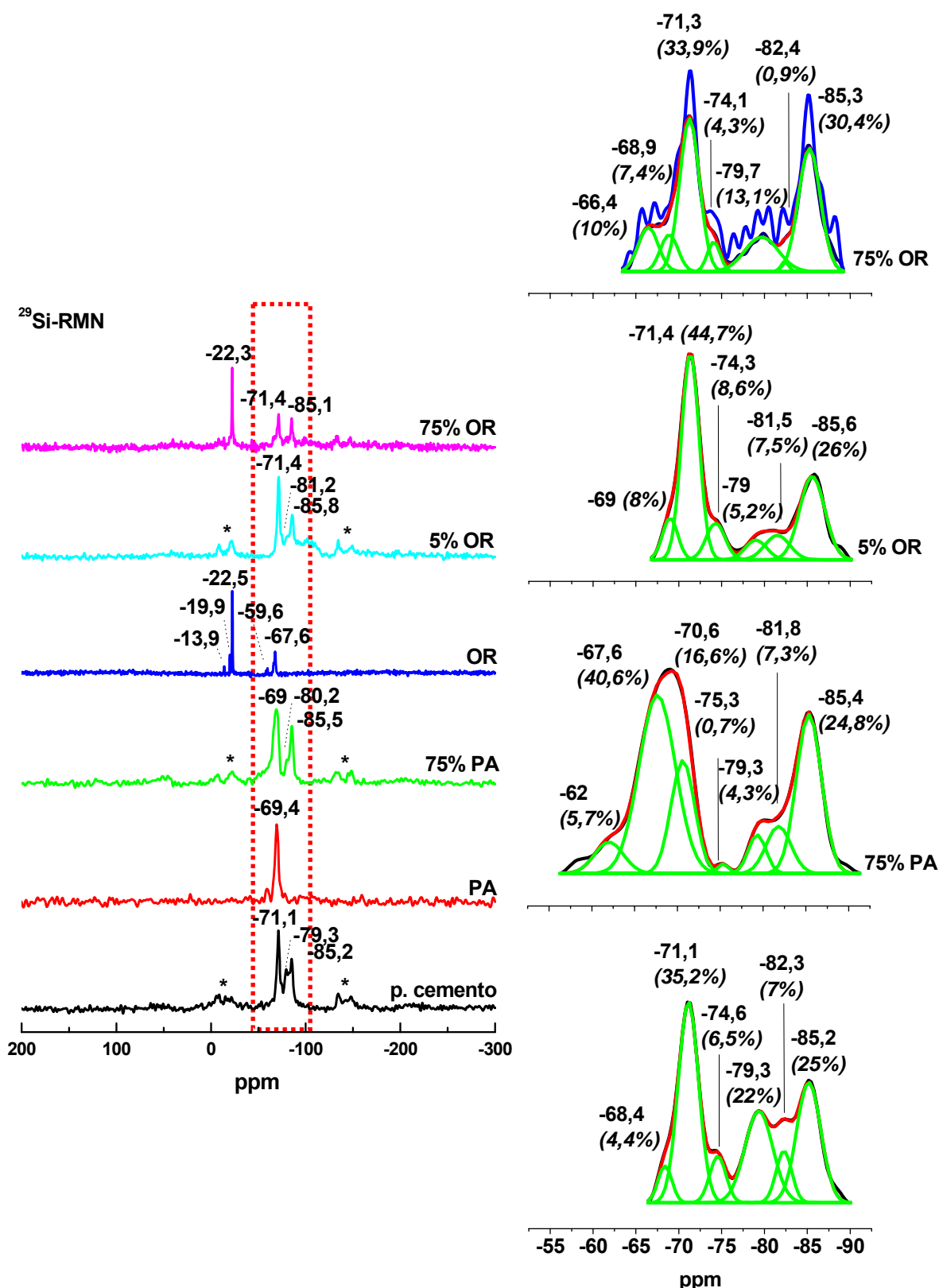


Figura 4.2.11.- Izquierda; espectros ²⁹Si RMN, de abajo a arriba, de la pasta de cemento, del Protectosil, de la pasta de cemento + Protectosil (75%), del Ormosil, de la pasta de cemento + Ormosil (5%) y de la pasta de cemento + Ormosil (75%). Derecha; señales deconvolucionadas de la pasta de cemento sin impregnar e impregnada (*= bandas de rotación)

Tabla IV.2.10.- Porcentajes de las áreas de las señales Q^1 y Q^2 de la pasta de cemento y de sus mezclas con los *antigraffiti*

	$Q^1/\Sigma Q^{1+2}$	$Q^2/\Sigma Q^{1+2}$
Pasta de cemento	41	59
Pasta de cemento + 75% Protectosil	11	89
Pasta de cemento+ 5% Ormosil	13	87
Pasta de cemento+ 75% Ormosil	30	70

La pasta de cemento no modifica las señales de ^{19}F del Protectosil (Figura 4.2.12.). En el espectro las bandas de rotación son debidas a la presencia de Fe en la muestra (apartado 4.2.1.).

El pico de resonancia ^{13}C de la pasta de cemento (Figura 4.2.13.) es el característico del carbonato cálcico (32). En los espectros de las mezclas con los tratamientos más concentrados (Protectosil y Ormosil al 75%) se distinguen además las señales de estos últimos. Así cuando se impregna el material con el *antigraffiti* comercial, los desplazamientos químicos en torno a 100 ppm representan a los carbonos unidos a los átomos de flúor. Sin embargo no se observan las señales del tratamiento entre 37 y 1 ppm, debidas a los C de los grupos alquil y la intensidad del pico a 169,4 ppm, correspondiente a los grupos CO de la cadena amida, aparece disminuida (pese a la posible contribución de la resonancia del substrato cuyo desplazamiento químico es similar). Estas perturbaciones de las señales del *antigraffiti* en el espectro de la mezcla, revelan la existencia de una fuerte interacción con la pasta de cemento, que estudios a través de ^{29}Si previamente han puesto claramente de manifiesto.

En la impregnada con Ormosil, el ligero desplazamiento y ensanchamiento de la señal correspondiente a los grupos SiCH_3 del tratamiento (0,5 ppm en el espectro de la mezcla) (Figura 4.2.13.), no es lo suficientemente significativo como para señalar que la interacción antes descrita (^{29}Si RMN) afecta a los grupos CH_3 de las cadenas del PDMS. Y es que en los espectros de las mezclas (substrato + *antigraffiti*) las señales son más

anchas (envolvente de señales) debido a que la heterogeneidad y diferencia de densidades de sus dos componentes, provocan una susceptibilidad en la dirección de la radiación magnética que atraviesa la muestra (33).

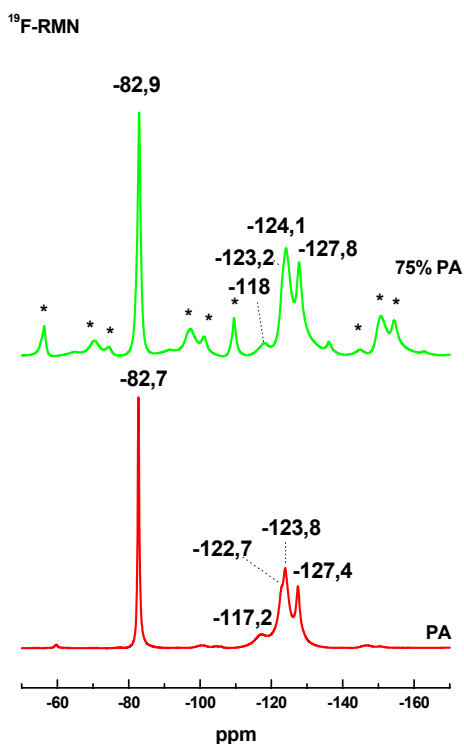


Figura 4.2.12.- Espectros ^{19}F RMN del Protectosil (abajo) y de la pasta de cemento impregnada con este mismo tratamiento (arriba)

El espectro ^1H RMN de la pasta de cemento (Figura 4.2.14.), distorsionado a campo alto por las bandas de rotación en la región del agua adsorbida, muestra una amplia resonancia a 4,3 ppm, atribuida a los protones del agua estructural, y otra más estrecha a 0,9 ppm, asignada a los OH la portlandita (34,35).

En el espectro de la muestra impregnada con Protectosil se registra en cambio, una ancha señal a 1,7 ppm, con hombros a 0 y -2,6 ppm, que por la presencia de Fe se encuentra perturbada (Figura 4.2.14.). Este hecho dificulta el análisis de la existencia de interacción entre la pasta y el tratamiento. Ahora bien, si se considera que la ausencia de dos de las señales características del *antigraffiti* a 8 y 5,7 ppm (la de 2,7 ppm puede estar contenida en la envolvente), no es producto de la interferencia paramagnética, esta

modificación podría representar un cambio de la naturaleza de los protones del Protectosil, a un entorno menos ácido.

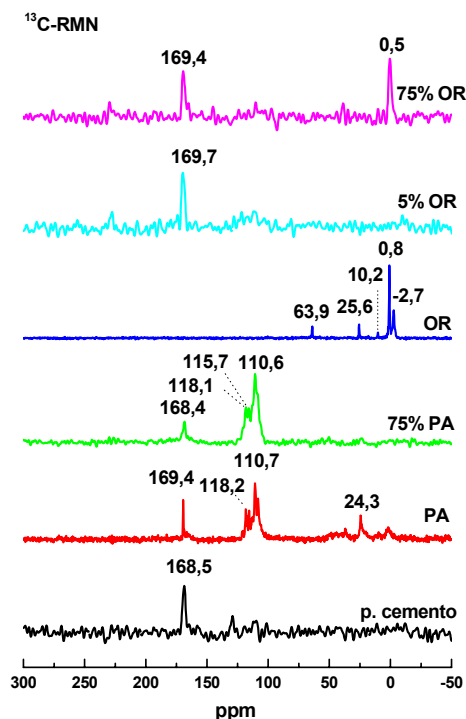


Figura 4.2.13.- Espectros ^{13}C RMN, de abajo a arriba, de la pasta de cemento, del Protectosil, de la pasta de cemento + Protectosil (75%), del Ormosil, de la pasta de cemento + Ormosil (5%) y de la pasta de cemento + Ormosil (75%)

La aplicación del Ormosil más diluido (5%) disminuye la cantidad de agua adsorbida por la pasta de cemento (Figura 4.2.14.), probablemente porque el tratamiento la desplaza de los poros del material o bien porque el agua interviene en la reacción sol-gel; además reduce la intensidad de la resonancia atribuida al agua estructural (el recubrimiento la oculta). La señal más intensa observada en este espectro corresponde a los protones del tratamiento (0,1 ppm). El ligero desplazamiento de este pico en el espectro de la mezcla se relaciona, como se ha indicado anteriormente, con la naturaleza heterogénea de la muestra analizada.

El espectro de resonancia ^1H de la pasta impregnada con el Ormosil concentrado (75%) muestra las señales del tratamiento (el mayor grado de recubrimiento de las partículas impide registrar las del sustrato), ligeramente desplazadas e igualmente (unos

0,7 ppm) (Figura 4.2.14.), lo que confirma que estos cambios se asocian a la heterogeneidad de la mezcla (diferencia de densidades de sus componentes).

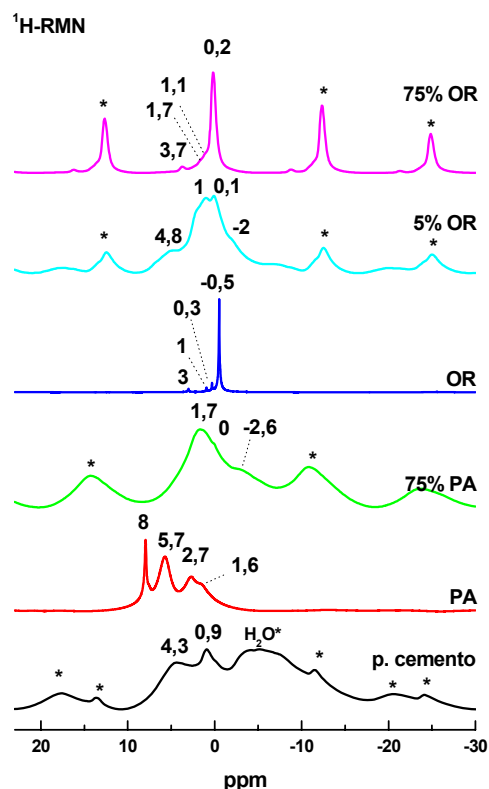


Figura 4.2.14.- Espectros ^1H RMN, de abajo a arriba, de la pasta de cemento, del Protectosil, de la pasta de cemento + Protectosil (75%), del Ormosil, de la pasta de cemento + Ormosil (5%) y de la pasta de cemento + Ormosil (75%) (*= bandas de rotación, H_2O en la región del agua adsorbida)

4.2.6. Evaluación de la protección *antigraffiti*

4.2.6.1. Coordenadas cromáticas

Para evaluar la eficacia protectora de los *antigraffiti*, las probetas de mortero de cemento impregnadas con los dos tratamientos protectores fueron sometidas a 4 ciclos de pintada-limpieza de 3 esmaltes sintéticos en *spray* (rojo, verde y negro) (Figura 4.2.15.), evaluándose, al término de cada uno de ellos, la variación de los principales parámetros cromáticos de las superficies (en relación a los determinados en las de referencia sin proteger) (Tabla IV.2.11.).

Tras los sucesivos episodios de limpieza es evidente la presencia de pintura en las superficies de este material. Únicamente en las probetas protegidas con Protectosil tras el primer ciclo y en la pintada de verde inicialmente también tratada con Protectosil tras el cuarto, se observan mejores resultados, aunque en estas últimas, la superficie ha absorbido el pigmento verde dejando un halo indeleble.

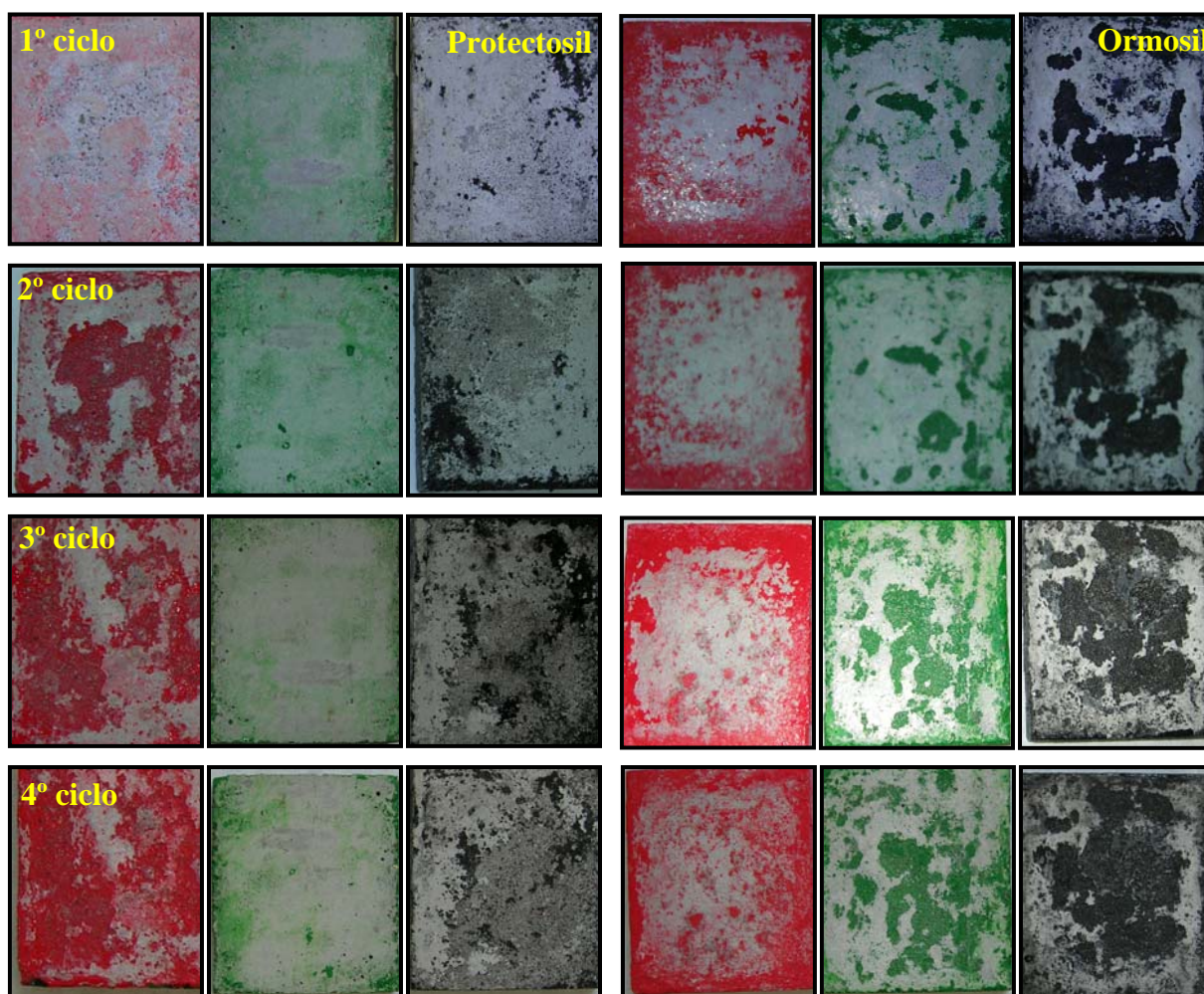


Figura 4.2.15.- Imágenes de las probetas de mortero de cemento tratadas con Protectosil (izquierda) y con Ormosil (derecha), tras efectuar los sucesivos ciclos de limpieza de los tres esmaltes sintéticos, rojo, verde y negro

El estudio de diferentes *antigraffiti* aplicados sobre materiales de construcción de distinta naturaleza, mármol (5), ladrillo y granito (25), con porosidades del 1,86, 34,73 y 1,89%, respectivamente, señala que en los dos substratos menos porosos, el comportamiento de los diversos protectores es similar, siendo los dos de naturaleza fluorada los que ofrecen mejores resultados al permitir la completa eliminación de las

pinturas. En el ladrillo los tratamientos pierden efectividad al ser absorbidos por el material, dada su elevada porosidad, impidiendo la formación de una barrera física frente a las pintadas (25).

Tabla IV.2.11.- Variación de los principales parámetros cromáticos determinados en las superficies de los morteros de cemento, impregnados con Protectosil (P) y Ormosil (O), tras efectuar 4 ciclos de pintada-limpieza de tres esmaltes sintéticos: rojo, verde y negro

M. CEMENTO	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	Δh	ΔIB	ΔIA	ΔE^*
1ºRojo-P	-12,42 ± 1,38	13,18 ± 3,71	6,00 ± 1,13	12,64 ± 3,57	-49,70 ± 5,46	-30,07 ± 3,77	13,75 ± 2,65	19,13 ± 3,76
2ºRojo-P	-14,84 ± 3,01	14,53 ± 1,88	5,29 ± 0,87	13,29 ± 2,03	-54,95 ± 1,28	-29,57 ± 3,39	13,10 ± 2,57	21,45 ± 3,57
3ºRojo-P	-10,67 ± 4,48	8,50 ± 3,85	3,71 ± 1,48	7,62 ± 3,74	-43,72 ± 9,30	-22,56 ± 7,04	8,87 ± 3,82	14,16 ± 6,01
4ºRojo-P	-20,05 ± 3,57	19,34 ± 3,90	6,94 ± 2,45	18,27 ± 4,60	-58,22 ± 0,72	-35,01 ± 6,35	18,16 ± 6,18	28,73 ± 5,69
1ºRojo-O	-14,81 ± 14,72	15,63 ± 20,83	7,03 ± 9,51	15,58 ± 22,37	-40,32 ± 15,94	-25,59 ± 21,99	17,65 ± 24,14	22,94 ± 26,85
2ºRojo-O	-9,67 ± 4,20	5,57 ± 4,37	2,31 ± 0,87	4,72 ± 3,66	-34,99 ± 15,64	-17,96 ± 5,85	5,85 ± 2,63	11,47 ± 5,90
3ºRojo-O	-10,91 ± 2,45	8,75 ± 3,81	2,67 ± 0,66	7,16 ± 3,38	-48,28 ± 10,06	-20,44 ± 3,83	6,95 ± 1,94	14,30 ± 4,27
4ºRojo-O	-16,80 ± 5,66	15,28 ± 7,47	5,13 ± 2,87	13,89 ± 7,86	-55,25 ± 5,17	-29,44 ± 9,67	13,59 ± 7,56	23,35 ± 9,56
1ºVerde-P	-11,03 ± 1,30	-6,89 ± 1,78	7,50 ± 1,64	9,32 ± 2,29	31,81 ± 3,58	-32,28 ± 3,46	15,37 ± 2,69	15,18 ± 0,54
2ºVerde-P	-11,39 ± 1,58	-7,02 ± 2,26	6,52 ± 1,56	8,56 ± 2,54	34,29 ± 4,86	-29,85 ± 4,65	13,74 ± 3,24	14,92 ± 2,93
3ºVerde-P	-11,79 ± 2,96	-5,59 ± 3,59	5,69 ± 2,67	7,18 ± 4,08	28,89 ± 9,12	-27,63 ± 8,15	12,30 ± 5,72	14,34 ± 4,93
4ºVerde-P	-10,31 ± 0,96	-5,30 ± 2,25	5,57 ± 2,00	6,87 ± 2,81	29,04 ± 5,92	-26,91 ± 5,30	11,65 ± 3,71	13,03 ± 1,89
1ºVerde-O	-9,67 ± 8,56	-5,86 ± 4,41	5,00 ± 1,79	6,92 ± 3,61	30,43 ± 16,88	-23,90 ± 10,07	10,70 ± 4,68	12,63 ± 9,27
2ºVerde-O	-9,03 ± 4,15	-4,66 ± 3,23	4,01 ± 2,10	5,32 ± 3,25	27,83 ± 14,27	-21,43 ± 9,02	8,64 ± 4,58	10,98 ± 5,49
3ºVerde-O	-12,32 ± 3,58	-7,15 ± 2,81	6,12 ± 3,36	8,28 ± 4,32	35,78 ± 3,81	-28,95 ± 9,66	13,14 ± 6,65	15,68 ± 4,86
4ºVerde-O	-11,19 ± 4,16	-4,61 ± 1,69	3,82 ± 0,62	5,03 ± 1,31	30,60 ± 7,75	-22,83 ± 4,36	8,68 ± 1,89	12,72 ± 4,44
1ºNegro-P	-13,04 ± 1,31	-0,21 ± 0,09	3,15 ± 0,86	3,14 ± 0,86	2,59 ± 0,61	-22,46 ± 2,90	7,58 ± 1,90	13,43 ± 1,47
2ºNegro-P	-10,76 ± 1,08	0,13 ± 0,04	0,87 ± 0,20	0,88 ± 0,20	-0,99 ± 0,29	-14,84 ± 1,50	2,76 ± 0,54	10,80 ± 1,09
3ºNegro-P	-15,34 ± 5,87	0,14 ± 0,12	0,89 ± 0,20	0,90 ± 0,19	-1,07 ± 1,41	-18,53 ± 4,08	3,44 ± 0,63	15,37 ± 5,85
4ºNegro-P	-18,69 ± 8,13	0,18 ± 0,17	0,38 ± 0,62	0,39 ± 0,62	-2,07 ± 2,45	-19,74 ± 4,99	2,73 ± 0,78	18,70 ± 8,12
1ºNegro-O	-22,08 ± 21,40	0,16 ± 0,13	-1,30 ± 1,86	-1,26 ± 1,80	-9,92 ± 14,78	-16,99 ± 10,90	-1,36 ± 2,99	22,13 ± 21,46
2ºNegro-O	-16,78 ± 8,26	0,12 ± 0,09	-0,86 ± 0,62	-0,85 ± 0,61	-2,69 ± 2,37	-15,36 ± 5,96	-0,26 ± 0,55	16,80 ± 8,28
3ºNegro-O	-20,37 ± 5,42	0,09 ± 0,10	-1,19 ± 0,17	-1,18 ± 0,17	-2,35 ± 1,96	-17,73 ± 3,92	-0,62 ± 0,31	20,41 ± 5,42
4ºNegro-O	-20,24 ± 4,04	0,15 ± 0,09	-1,20 ± 0,68	-1,19 ± 0,69	-3,50 ± 0,58	-17,72 ± 3,16	-0,69 ± 1,56	20,29 ± 4,05

Las variaciones de los parámetros cromáticos de los morteros protegidos, tras los 4 ciclos de limpieza se muestran en la Tabla IV.2.11. y se representan en las Figuras 4.2.16., 4.2.17, 4.2.18. y 4.2.19. Los valores determinados permiten establecer en líneas generales, que tras la limpieza de las pintadas todas las superficies se oscurecen ($\Delta L < 0$ y $\Delta IB < 0$) y la mayor parte se amarillean ($\Delta b^* > 0$ y $\Delta IA > 0$), excepto las de las muestras pintadas de negro (con Ormosil ambos parámetros descienden ligeramente y con Protectosil el ascenso de b^* e IA es pequeño). Las elevadas desviaciones estándar de los parámetros determinadas, son producto de la limpieza irregular de los esmaltes en las superficies.

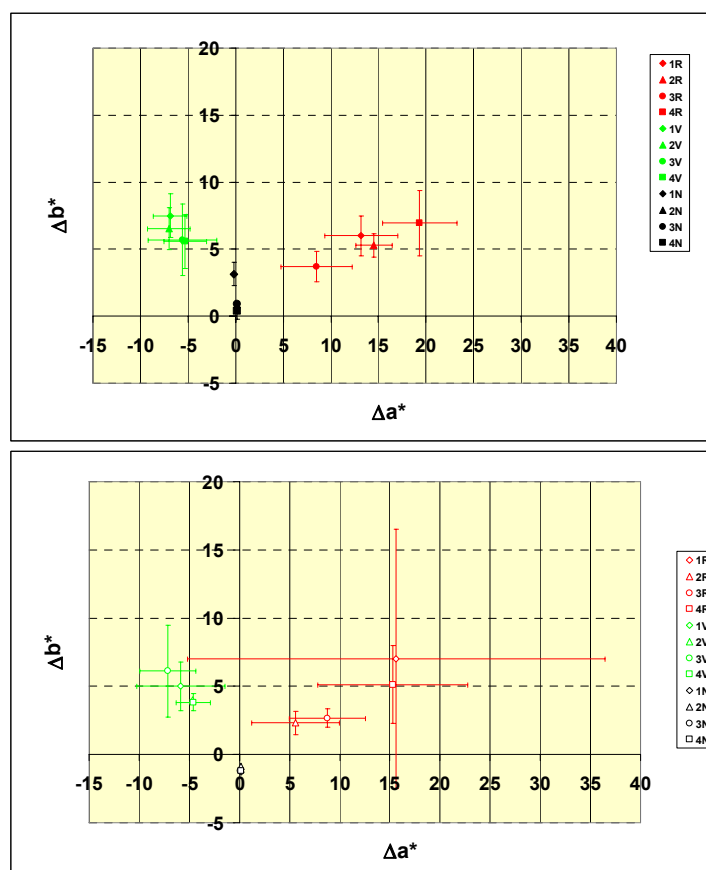


Figura 4.2.16.- Variaciones de las coordenadas cromáticas a^* y b^* del mortero de cemento tratado con Protectosil (puntos rellenos, arriba) y con Ormosil (puntos vacíos, abajo), tras cada uno de los ciclos de limpieza (1-4) de los esmaltes rojo, verde y negro. El origen de coordenadas representa la muestra sin tratar

La pintura verde provoca las menores variaciones de color total, tanto en las probetas impregnadas con Protectosil como con Ormosil, que se mantienen más o menos estables a lo largo de los sucesivos ciclos, señalando su mejor aptitud para ser limpiada. Las superficies pintadas de rojo experimentan en cambio, al final de los sucesivos episodios, las mayores variaciones cromáticas (Tabla IV.2.11.y Figura 4.2.19.). Sólo en el primer ciclo de limpieza de los tres esmaltes se obtienen peores resultados en las muestras tratadas con Ormosil que en las impregnadas con Protectosil, destacando por sus elevadas desviaciones estándar de ΔE^* , producto de la limpieza heterogénea señalada anteriormente.

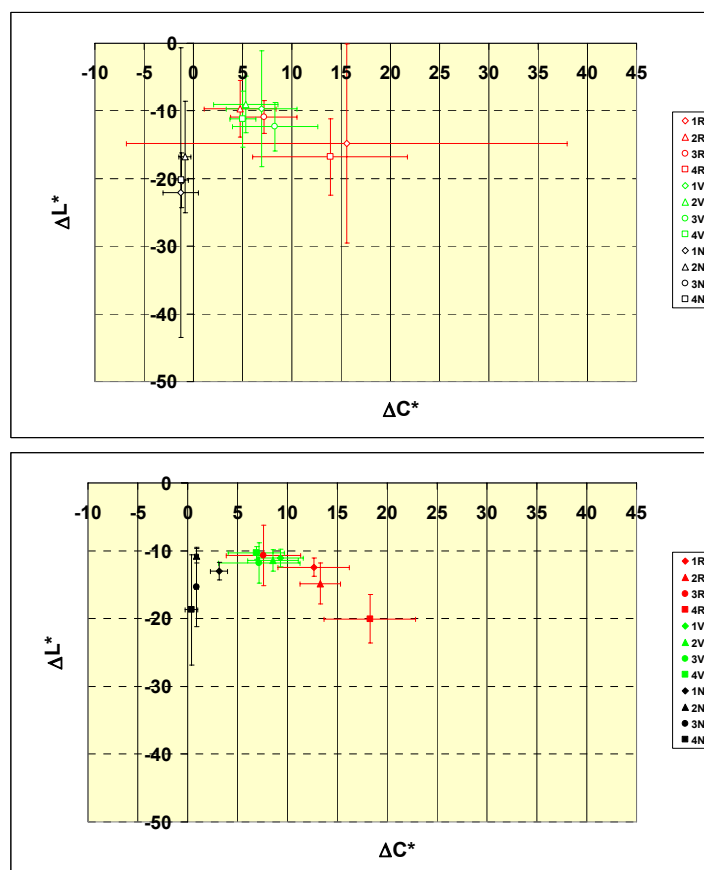


Figura 4.2.17.- Variaciones de cromaticidad ($C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$), y luminosidad (L^*) del mortero de cemento tratado con Protectosil (puntos rellenos, arriba) y con Ormosil (puntos vacíos, abajo), tras cada uno de los ciclos de limpieza (1-4) de los esmaltes rojo, verde y negro. El origen de coordenadas representa la muestra sin tratar

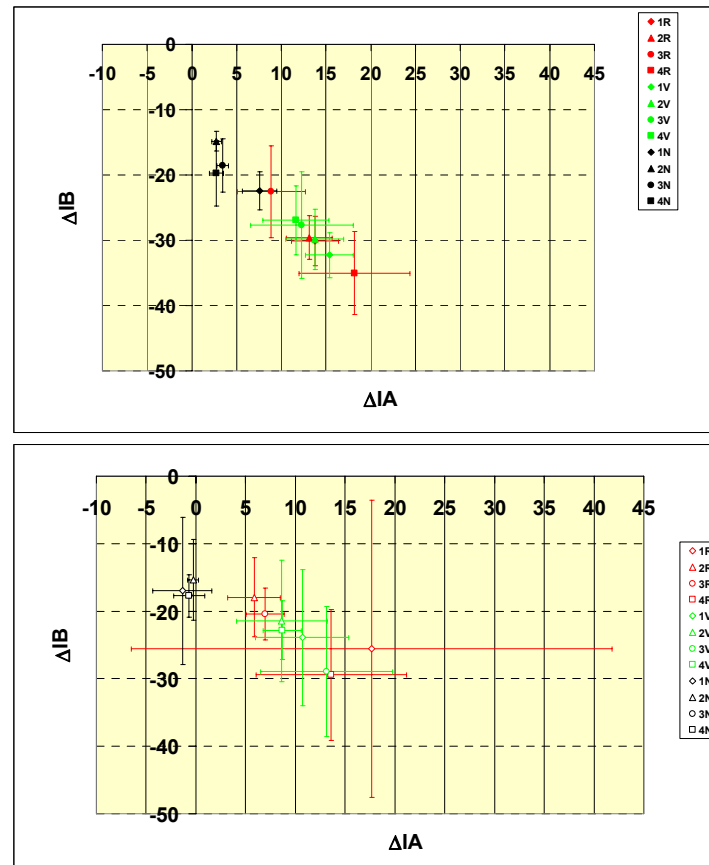


Figura 4.2.18.- Variaciones de los índices de amarillo (IA) y blanco (IB) del mortero de cemento tratado con Protectosil (puntos rellenos, arriba) y con Ormosil (puntos vacíos, abajo), tras cada uno de los ciclos de limpieza (1-4) de los esmaltes rojo, verde y negro. El origen de coordenadas representa la muestra sin tratar

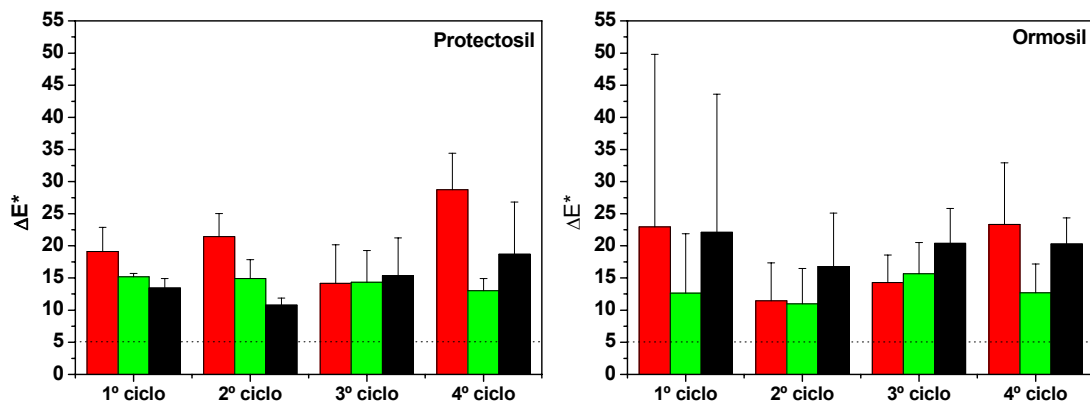


Figura 4.2.19.- Variación de color total ($\Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$) de las probetas de mortero de cemento protegidas con Protectosil (izquierda) y Ormosil (derecha) tras efectuar la limpieza de las pintadas realizadas (hasta cuatro ciclos) con tres esmaltes sintéticos en spray, rojo, verde y negro (mismo color representado por las barras)

4.2.6.2. Ángulo de contacto dinámico

Una vez evaluados los cambios en las características ópticas del sustrato, se determinó la posible permanencia de las propiedades hidrofugantes conferidas por los dos tratamientos a la superficie del mortero de cemento, tras efectuar un único episodio de limpieza de las pintadas realizadas con los tres esmaltes sintéticos, en primer lugar y como una primera aproximación, mediante la deposición de gotas de agua, que fueron repelidas por las superficies de todos los materiales de construcción impregnados (los sustratos tratados con Protectosil también repelen las de isopropanol al 80-95% **(36)** y en segundo lugar a través de las determinaciones de los ángulos de contacto dinámico de avance (θ_a) y retroceso (θ_r). En las muestras recién pintadas, también se efectuaron las correspondientes medidas de los ángulos.

La presencia de pintura recubriendo las probetas tratadas con Protectosil disminuye tanto el ángulo de avance como el de retroceso y al mismo tiempo la histéresis que alcanza el mismo valor en las 3 probetas ($\theta_h = 40,19-41,54^\circ$) (Tabla IV.2.12. y Figura 4.2.20.). Los ángulos de avance y retroceso determinados en las probetas pintadas de verde, $98,34$ y $56,80^\circ$ respectivamente, son superiores, por este orden, a los obtenidos en las recubiertas de esmalte rojo y negro.

Tras la limpieza de las pintadas de las probetas protegidas con Protectosil, el ángulo de avance aumenta en los tres casos y alcanza únicamente en la pintada inicialmente de rojo ($\theta_a = 120,23^\circ$) los valores del mortero impregnado con el *antigraffiti* fluorado antes de efectuar las pintadas ($\theta_a = 117,39^\circ$). En la que se eliminó la pintura negra por contra, la diferencia entre una y otra medida es de algo más de 25° , siendo prácticamente iguales los valores obtenidos en la muestra pintada ($\theta_a = 88,51^\circ$) y en la limpia ($91,77^\circ$).

El ángulo de retroceso, a diferencia del ángulo de avance, disminuye tras la limpieza en relación al de las muestras pintadas, y la histéresis aumenta. Curiosamente en la pintada inicialmente de rojo, donde tras la limpieza se ha determinado el mayor ángulo de avance, se obtiene uno de los menores ángulos de retroceso ($\theta_r = 38,42^\circ$),

junto con el determinado en la probeta en la que se eliminó el esmalte negro ($\theta_r = 37,18^\circ$). En la pintada de verde el ángulo de retroceso tras la limpieza es de $50,05^\circ$.

En las probetas de mortero de cemento protegidas con Ormosil y recubiertas de pintura, se obtienen prácticamente los mismos valores de ambos ángulos (aproximadamente $\pm 4^\circ$) que en las protegidas con Protectosil y también pintadas (únicamente la diferencia del de retroceso es mayor en las pintadas de rojo; $53,22^\circ$ y $42,87^\circ$ en las protegidas respectivamente con Protectosil y Ormosil), señalando que los dos tipos de superficies se encuentran igual de recubiertas por los esmaltes. Las pinturas en las probetas tratadas con Ormosil, también disminuyen el ángulo de avance y casi no alteran el de retroceso.

Tras la limpieza, tampoco se recupera el valor del ángulo de avance ($\theta_a = 120,2^\circ$), siendo los valores prácticamente iguales a los de las muestras pintadas, o ligeramente superiores (esmalte rojo) y similares entre si (θ_a entre $93,87$ y $98,18^\circ$). El ángulo de retroceso descende tras la eliminación de las pintadas hasta valores similares a los de la muestra impregnada ($\theta_r = 45^\circ$), excepto en la probeta pintada inicialmente de rojo, en el que el valor del ángulo experimenta un acusado descenso (de $42,87$ a $20,61^\circ$) (Figura 4.2.20.).

Como conclusión se puede establecer, que tras la limpieza de las pintadas el θ_a determinado en los dos tipos de probeta no alcanza los valores iniciales, aunque estos son superiores a los 90° , ángulo tradicionalmente considerado como indicador de la correcta hidrofobicidad de las superficies impregnadas al representar la imposibilidad teórica de penetración de agua en la porosidad capilar (19). Sin embargo Brugnara, M. *et al.* (24) relacionan estos resultados con elevadas penetraciones de agua, señalando al ángulo de retroceso como el más adecuado para evaluar la verdadera eficacia hidrofugante de los tratamientos protectores (25,37). Así, si el ángulo de retroceso es mayor de 90° el agua no puede penetrar, aunque esta condición es muy estricta y raramente se satisface (37), como sucede en este caso ($\theta_r = 61,30$ y 45° en el mortero tratado con Protectosil y Ormosil, respectivamente (Tabla IV.2.12.)). Ahora bien, considerando que este parámetro no se puede determinar en el substrato sin impregnar (apartado 4.2.3.2.5.) y que en un material no absorbente como el vidrio su valor es de

tan solo 35° (si bien su superficie no es rugosa), es clara la protección proporcionada por ambos *antigraffiti*. Tras la limpieza de las pintadas ésta disminuye en las probetas tratadas con Protectosil, mientras que en las impregnadas con Ormosil se recupera (excepto en la pintada de rojo).

*Tabla IV.2.12.- Ángulos de contacto dinámico de avance y retroceso, histéresis (en grados) y rugosidad (Ra, μm) de los morteros de cemento impregnados con los dos tratamientos *antigraffiti*, tras pintar las probetas y efectuar su limpieza*

MORTERO DE CEMENTO		Θa (°)	Θr (°)	Θh (°)	Ra (μm)	
Protectosil	sin pintar	117,39 ± 6,35	61,30 ± 0,66	56,10 ± 7,01	2,31 ± 0,51	
	pintadas	ROJO	93,41	53,22	40,19	-
		VERDE	98,34	56,80	41,54	-
		NEGRO	88,51	48,13	40,38	-
	limpias	ROJO	120,23	38,42	81,81	1,87 ± 0,45
		VERDE	107,51	50,05	57,46	2,03 ± 1,13
		NEGRO	91,77	37,18	54,59	2,82 ± 1,76
Ormosil	sin pintar	120,20 ± 6,59	45,00 ± 6,20	75,20 ± 5,14	2,70 ± 1,06	
	pintadas	ROJO	89,01	42,87	46,14	-
		VERDE	94,69	52,79	41,90	-
		NEGRO	91,28	49,35	41,93	-
	limpias	ROJO	98,18	20,61	77,57	1,68 ± 0,43
		VERDE	93,87	46,06	47,81	1,79 ± 0,58
		NEGRO	96,69	44,78	51,91	2,44 ± 0,83

4.2.7. Cromatografía inversa de gases a dilución infinita (IGC-ID)

La cromatografía de gases inversa es una técnica ampliamente utilizada en la caracterización de la energía superficial de materiales en polvo. Este método permite examinar superficies, caracterizadas por la existencia de distintos sitios de adsorción, en términos de energía libre (los sitios más energéticos, que son una fracción de todos los sitios activos, son los que se relacionan con la componente de la energía libre de la superficie) y propiedades ácido/base (38) a través de la cuantificación de las

interacciones que se establecen con distintos tipos de moléculas sonda (apolares, ácidas, anfóteras y básicas).

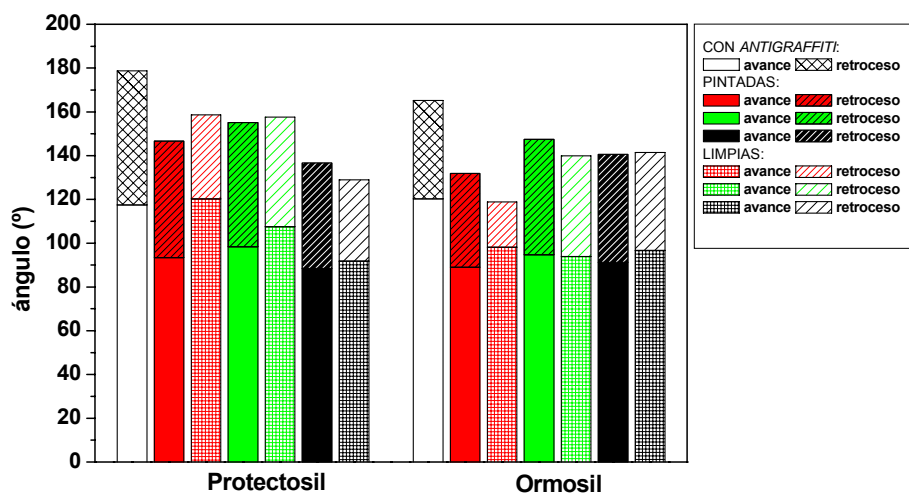


Figura 4.2.20.- Representación de los ángulos de avance (barras sin rayado) y retroceso (barras con rayado diagonal), determinados en las probetas de mortero de cemento impregnadas con Protectosil (izquierda) y Ormosil (derecha), recubiertas de pintura (barras con color de relleno, rojo, verde y negro), y tras la limpieza de los esmaltes (barras con rayado horizontal y vertical)

La aplicación de tratamientos protectores en materiales de construcción tiene por objeto reducir la energía de las superficies (por ejemplo en una calcarenita de aproximadamente 200 mJ/m² a 20-40mJ/m²) para impedir de esta forma la absorción de moléculas de agua (72 mJ/m²) (20) y en el caso de los *antigraffiti* además, la adherencia de las pintadas.

Se determinará por tanto en este trabajo la energía superficial, suma de la componente dispersiva (no específica o fuerza de tipo London) y la específica (ácido-base de Lewis) ($\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^{sp}$), de las nuevas superficies creadas tras la impregnación de los distintos materiales de construcción seleccionados con esta clase de tratamientos protectores.

4.2.7.1. Determinación de la componente dispersiva de la energía superficial

Para simplificar el estudio de las interacciones moleculares en la interfase mortero de cemento-*antigraffiti*, se ha reemplazado el mortero por pasta. Este último material posee una estructura porosa multi-escala y un comportamiento ácido-básico complejo (39), que puede afectar a su interacción con los dos tratamientos *antigraffiti*.

En la Figura 4.2.21. se muestra la representación de los volúmenes de retención de n-alcanos, moléculas apolares capaces de intercambiar sólo interacciones de tipo London (no poseen carácter específico, $\gamma_s^{sp} = 0$), sobre la superficie de las partículas de pasta de cemento, antes y después de ser impregnadas con distintas concentraciones (5 y 75%) de los tratamientos *antigraffiti*, a 40, 50 y 60°C, a partir de la que se obtiene una línea recta (una para cada temperatura) cuya pendiente está relacionada con la energía dispersiva del material a través de la ecuación siguiente:

$$\Delta G_{CH_2}/(N_A \cdot a_{CH_2}) = 2(\gamma_{CH_2} \cdot \gamma_s^d)^{1/2} \quad [2]$$

Donde ΔG_{CH_2} es la pendiente de la recta (es decir, el incremento de energía libre de adsorción por grupo CH_2 del n-alcano), N_A es el número de Avogadro, a_{CH_2} es el área de cada grupo CH_2 , γ_{CH_2} es la tensión superficial de una molécula con infinitos grupos CH_2 (como por ejemplo, el polietileno) y γ_s^d es la componente dispersiva de la energía superficial.

Como es de esperar en la pasta de cemento, el volumen de retención aumenta con el tamaño de la molécula y disminuye con el incremento de la temperatura.

En todos los casos (material impregnado y sin impregnar) los coeficientes de regresión de las rectas son superiores a 0,99. Las pendientes de cada una de ellas, que representan la energía libre de absorción por grupo metileno (ΔG_{CH_2}), disminuyen con el aumento de temperatura, siendo las de las pastas de cemento impregnadas con Protectosil y Ormosil al 75%, inferiores a las del material sin tratar.

A partir de la pendiente de cada una de la rectas (cuanto más acusada más energética es la superficie) se obtiene la componente dispersiva o de London de la energía superficial, γ_s^d , a cada una de las temperaturas seleccionadas, 40, 50 y 60°C (Figura 4.2.22).

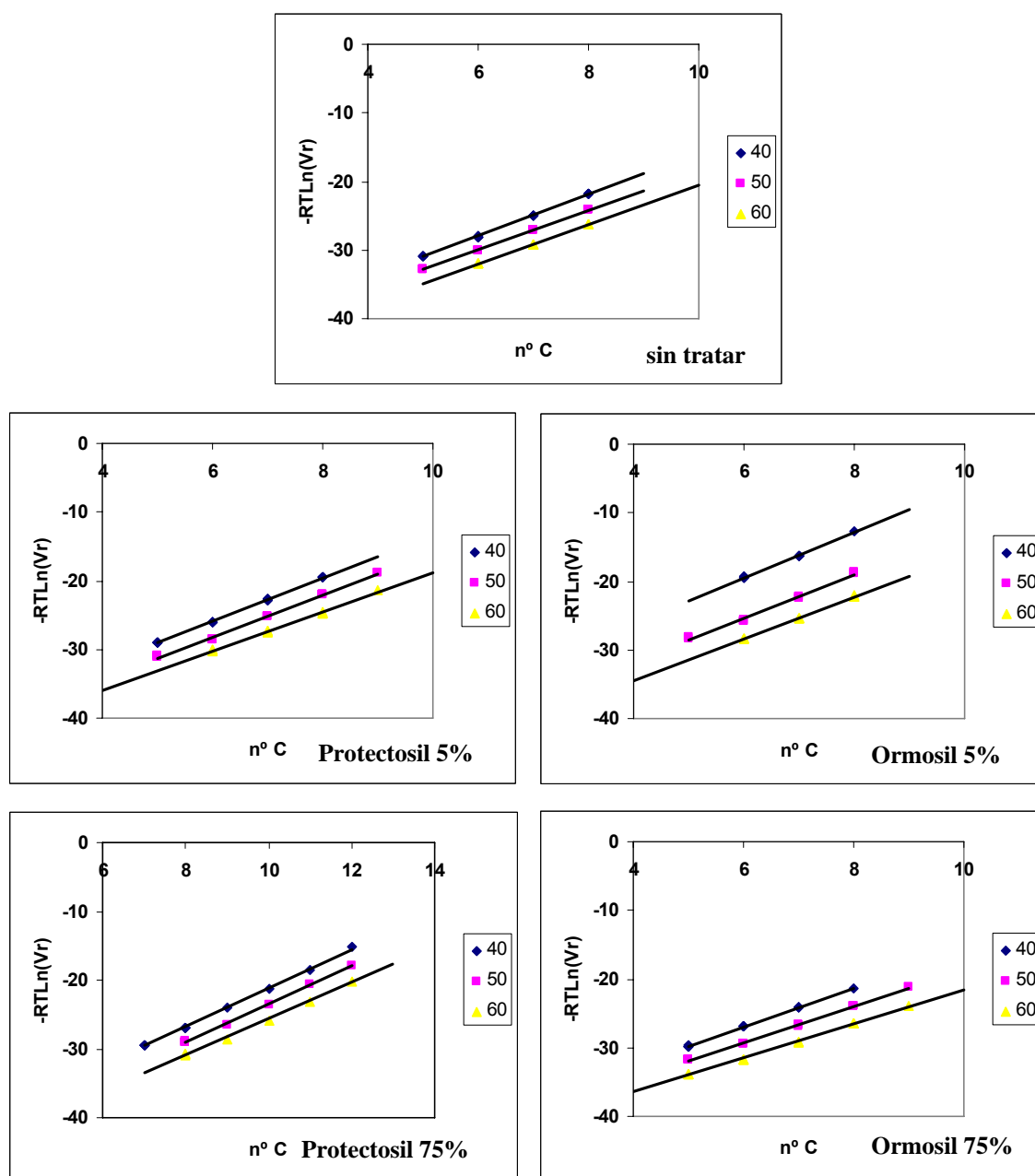


Figura 4.2.21.- Representación de los volúmenes de retención de *n*-alcanos, a 40, 50 y 60°C, en la superficie de las partículas de pasta de cemento, sin impregnar e impregnadas con Protectosil y Ormosil diluidos al 5 y 75%

Los valores obtenidos en la muestra de referencia, pasta de cemento sin impregnar (Figura 4.2.22.), son similares a los determinados por Oliva, V. *et al.* (39), 54-67 mJ/m² entre 35 y 80°C (tasa de flujo de 40 ml/min). Estos autores también determinan energías muy superiores, 81,8 mJ/m² a 60°C (columna acondicionada durante 15 horas), cuando utilizan una menor velocidad de flujo (25 ml/min).

Baeta Neves, M.I. *et al.* (40) obtienen un valor ligeramente inferior, 42,2 mJ/m², tanto para pastas preparadas con una relación w/c igual a 0,3 como con 0,5 (esta última es la empleada en la elaboración de las pastas de cemento de este trabajo de investigación). Al estudiar estos autores de forma aislada los componentes de la pasta, etringita y gel C-S-H, llegan a la conclusión de que los resultados γ_s^d del primero son comparables a los de la pasta (la etringita exhibe un valor bajo de la componente de London, relacionado con su alto contenido en agua, que aumenta con la temperatura por la desorción de moléculas de agua de la superficie para luego (120°C) descender resultado de la degradación de su estructura hidratada (41)), mientras que los del gel son muy superiores (96,3 mJ/m²). La presencia de agua en la pasta de cemento, que minimiza las interacciones, explica estas diferencias entre la pasta y el gel, porque de lo contrario los valores de energía dispersiva de ambos debieran ser similares teniendo en cuenta que el gel es el principal constituyente de la pasta de cemento (en torno al 70%).

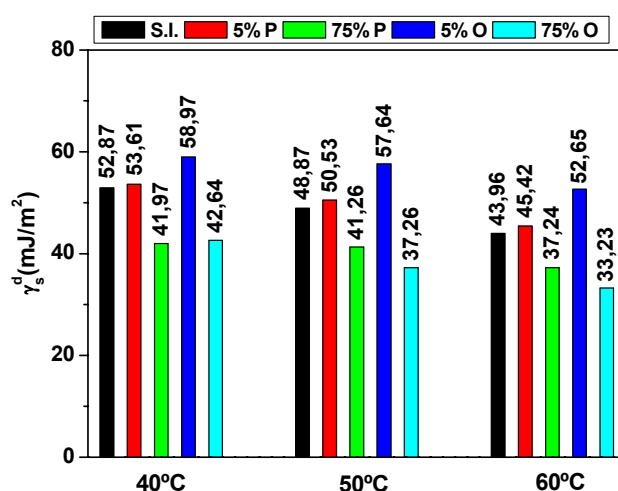


Figura 4.2.22.- Energía dispersiva de la pasta de cemento sin impregnar e impregnado con dos antigraffiti concentrados al 5 y 75%, a 40, 50 y 60°C

La energía dispersiva, γ_s^d , disminuye con el aumento de temperatura en todos los muestras (Figura 4.2.22.), resultado que está de acuerdo con el conocido efecto de la temperatura en el comportamiento de las interacciones moleculares ($\gamma_s^d = h_s^d + Ts_s^d$, siendo h_s^d y s_s^d , la entalpía y entropía dispersivas, respectivamente).

La aplicación de Protectosil en baja concentración (5%) no modifica la componente dispersiva de la energía superficial de la pasta de cemento (valores prácticamente idénticos) (Figura 4.2.22.), indicando que éste no recubre uniformemente las superficies de las partículas (los tiempos de retención de las sondas gaseosas están dominados por los sitios superficiales más activos (42)) o lo hace apenas (pese al acusado descenso del área BET de la pasta, el valor determinado en el material impregnado sigue siendo elevado, apartado 4.2.5.3.). La aplicación de una mayor cantidad de este tratamiento (Protectosil al 75%), provoca en cambio su descenso (41,97 mJ/m² a 40°C) (Figura 4.2.22.).

En el caso de la pasta impregnada con el Ormosil más diluido (Figura 4.2.22.), los valores de la energía dispersiva son superiores a los del material sin impregnar (si bien el aumento de la temperatura provoca el normal comportamiento de desactivación de las superficies), indicando no sólo que el tratamiento no recubre eficientemente el sustrato (no desciende la componente dispersiva) sino que además la muestra analizada posee un menor contenido en agua (superficie más activada), coincidiendo con lo observado por resonancia magnética del protón (apartado 4.2.5.4.). Al igual que sucediera con el Protectosil, la mayor cantidad de producto aplicado disminuye la energía específica de la pasta de cemento, como es deseable.

4.2.7.2. Determinación de las constantes de acidez y basicidad

Las propiedades ácido-base de la pasta de cemento (habilidad de la superficie para actuar como aceptor o dador de electrones) también se han determinado a través de IGC-ID, utilizando las columnas cromatográficas anteriores, pero empleando en esta ocasión vapores orgánicos con características ácidas, anfóteras y básicas.

En la Figura 4.2.23. se muestran los valores de ΔG vs. polarizabilidad de deformación molar de las sondas a 50°C (se ha elegido la representación de los volúmenes de retención frente a esta propiedad al ser independiente de la temperatura). Para cada uno de los vapores específicos se determina su desviación respecto a la línea recta de los n-alcanos, ΔG_A , a las distintas temperaturas de análisis. Estos valores dependen de la temperatura, por lo que contienen la contribución entrópica correspondiente. Por lo tanto es necesario eliminar dicha contribución utilizando la entalpía específica de acuerdo a la siguiente expresión: $\Delta G_A = \Delta H_A - T\Delta S_A$. A partir de la ordenada en el origen se han calculado los valores ΔH_A , que permiten determinar las constantes ácidas y básicas de las superficies mediante la ecuación siguiente [3]:

$$\Delta H_A = K_a DN + K_b AN \quad [3]$$

Donde K_a y K_b representan la capacidad de la superficie sólida de actuar bien como ácido o como base respectivamente, y DN (número donador que representa el calor exotérmico molar de la mezcla del disolvente con un ácido de referencia, pentacloruro de antimonio, en una disolución 10^{-3} M de dicloroetano) y AN (número aceptor que equivale al desplazamiento de la señal de resonancia magnética ^{31}P de $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}$, cuando se disuelve en la sustancia ácida) son constantes de cada una de las moléculas (cuanto mayor es el número donador mayor es la basicidad y cuanto mayor es AN más fuerte es la acidez).

La mayor cercanía (débil interacción) en todos los casos del benceno y cloroformo a la línea de referencia (en la muestra impregnada con mayor cantidad de Protectosil las sondas ácidas y la básica dietiléter no revelan ningún tipo de interacción) (Figura 4.2.23.), señalan la naturaleza ácida de las superficies analizadas, o lo que es lo mismo que el enlace ácido-base entre los vapores y las muestras es débil.

Contrastan estos resultados de la pasta de cemento sin tratar con los determinados por Baeta Neves, M.I. *et al.* (40), en los que las distancias de las moléculas ácidas a la línea de los n-alcanos (energías de interacción específica) son muy superiores a las de las básicas, de acuerdo con el pH básico de la suspensión acuosa de este material, y coinciden en cambio con los de Oliva, V. *et al.* (39) (las distancias de

interacción del benceno y el cloroformo son inferiores a las de los vapores básicos, tetrahidrofurano y dietiléter). Las determinaciones de la contribución específica de la energía libre de adsorción de la etringita y el gel C-S-H de Perruchot, C. *et al.* (41), también señalan su carácter predominantemente ácido.

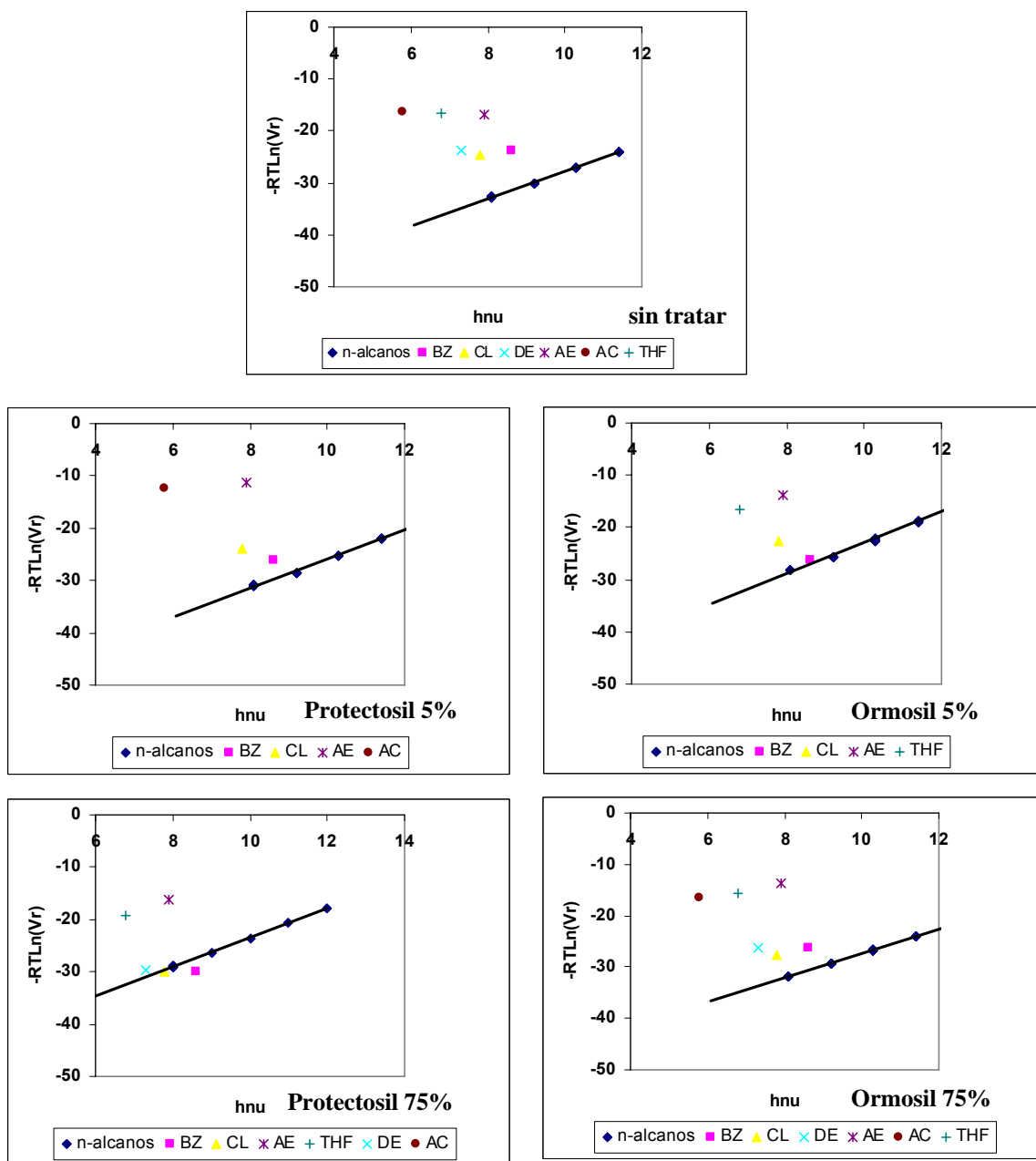


Figura 4.2.23.- Representación de los volúmenes de retención de diferentes moléculas sonda apolares, ácidas, básicas y anfóteras a 50°C. De arriba a abajo y de izquierda a derecha, en la pasta de cemento sin impregnar, e impregnada con Protectosil y Ormosil, al 5% y 75%

Los tratamientos *antigraffiti* provocan la disminución de las energías de interacción específica de las sondas ácidas, en mayor medida cuanto mayor es la cantidad de producto aplicado (excepto el benceno en la impregnada con Ormosil al 75%) (Figura 4.2.23.). Sin embargo estas fuerzas de interacción de las distintas moléculas no son estrictamente comparables (no tienen en cuenta las fuerzas relativas de los vapores ácidos y básicos) por lo que se calculan las constantes de acidez, K_a , y basicidad, K_b (43). Para algunos autores la comparación de estas constantes no es apropiada (42), porque se determinan en base a diferentes escalas, DN y AN respectivamente, sin embargo esta aproximación es ampliamente utilizada en la caracterización ácido-base de las superficies (44-46).

Analizando la variación independiente de cada una de las constantes de la pasta de cemento tras las impregnaciones (Tabla IV.2.13.), es posible señalar que el Protectosil disminuye fundamentalmente los centros ácidos de la superficie (cuando se aplica poco diluido) y el Ormosil los básicos en mayor medida. El elevado valor de la constante de acidez de la pasta de cemento impregnada con Ormosil, $K_a = 9,37$, debe tomarse con cautela (fue necesaria la interpolación de los resultados obtenidos en columnas con distinto contenido de muestra).

Tabla IV.2.13.- Constantes de interacción ácida y básica de la pasta de cemento sin impregnar e impregnada con los dos antigraffiti en distintas concentraciones

	K_a	K_b	K_b/K_a
Sin tratar	1,53	1,83	1,20
5% PA	1,46	1,58	1,08
75% PA	1,01	1,63	1,61
5% OR	1,79	1,26	0,70
75% OR	9,37*	0,54	0,06

* = valor no representativo

4.2.8. Estudio del comportamiento del sustrato frente a agentes agresivos

Se han realizado diversos ensayos de envejecimiento acelerado: ciclos hielo-deshielo, exposición a SO_2 y a radiación UV, para caracterizar la durabilidad de los dos tratamientos frente a dichos agentes de alteración.

4.2.8.1. Ensayo de hielo-deshielo

La resistencia a las heladas de un material poroso depende en gran parte de sus propiedades mecánicas y de factores tan determinantes como el grado de saturación y las propiedades del sistema poroso (47).

Cuando en un material poroso saturado el agua se congela, aumenta su volumen aproximadamente un 9%, si las tensiones generadas en el sistema poroso exceden las del material, este experimenta daños que repetidos ciclos de hielo-deshielo hacen progresar (47). La primera congelación puede provocar pequeñas grietas donde el agua puede localizarse en un segundo episodio.

Sin embargo la formación de hielo dentro de un poro depende de su tamaño. De este modo la nucleación de cristales de hielo es más difícil, cuando el tamaño del poro disminuye. El punto de congelación del agua en el interior de los poros depende de su radio de acuerdo a la ecuación de Gibbs-Thomson:

$$\ln(T/T_0) = -2\Delta G V / \Delta H r \quad [4]$$

Donde T es la temperatura del agua en el poro (K), T_0 es el punto de congelación, $\Delta G = G(\text{matriz/hielo}) - G(\text{matriz/agua})$, G es la energía interfacial, V el volumen molar de agua, ΔH el calor latente de fusión, y r es el radio de poro.

Cuando el tamaño de poro disminuye, el punto de congelación del agua también lo hace. Así lo revelan los resultados calorimétricos de pasta de cemento, entre 10 y -60°C, que muestran tres picos bien definidos, a -8, -23 y -40°C. El primero es debido a la temperatura de congelación del agua en los macroporos (radio = 10^{-2} - 10^{-4} m). El segundo corresponde a la temperatura de congelación de los poros capilares (radio = 10^{-4} - 10^{-7} m) y la señal más ancha a -40°C, representa la temperatura de la disolución supersaturada en los poros del gel (radio = 10^{-7} - 10^{-10} m) (48). Por encima de -8°C la formación de hielo no ocurre, debido al efecto del tamaño de los poros de acuerdo a la ecuación anterior [4] y a la fuerza iónica de la disolución en ellos contenida, y por debajo de -40°C se produce

muy poca congelación. Son por tanto los poros capilares y los macroporos, los relacionados directamente con la durabilidad del material.

Para asegurar una buena resistencia de un material a las heladas es de crucial importancia que su sistema poroso contenga espacio disponible para el agua expelida cerca de las cavidades capilares donde se forma el hielo. Esta es la razón por la que se incorporan aireantes al hormigón, que permiten que el agua del gel y de los capilares fluya hasta los poros de aire, que son lo suficientemente grandes para que cristales de hielo se formen normalmente.

4.2.8.1.1. Evaluación visual

Las probetas de mortero de cemento sometidas a 30 ciclos hielo-deshielo, donde la mínima temperatura alcanzada es de -18°C , manifiestan un buen comportamiento al no sufrir modificaciones superficiales significativas, en relación a la aparición de fisuras o importantes pérdidas de material por desprendimientos, sin embargo experimentan una leve descamación superficial, que se inicia tras los primeros 3 ciclos (Figura 4.2.24., MCE1 y MCE2). La costra que se desprende del material es debida a la disolución de Ca^{2+} , que es transportado a la superficie, donde en el proceso de evaporación se carbonata.

En los morteros tratados con Protectosil se observa el mismo fenómeno descrito con anterioridad en las muestras sin impregnar, leve descamación superficial tras completarse los primeros 15 ciclos (Figura 4.2.24., MCEP1 y MCEP2).

La aplicación de Ormosil, que reduce significativamente la porosidad y el coeficiente de saturación del material (incluso cuando el tratamiento se aplica con brocha; por inmersión en este ensayo), mejora su comportamiento frente a las heladas, al impedir la descamación que tan indeseables cambios estéticos provoca. A simple vista las probetas impregnadas con Ormosil, no experimentan alteración alguna (Figura 4.2.24., MCEO1 y MCEO2).

4.2.8.1.2. Variación de masa

La evolución de la masa de las probetas ensayadas se muestra en la Figura 4.2.25. Las tratadas con Protectosil y sin impregnar se comportan análogamente, experimentando un mínimo descenso de masa producto de la pérdida de material en su cara anterior (descamación), fundamentalmente a partir de los 15 ciclos. Así en la probeta sin impregnar MCE1 (Figura 4.2.24.) se observa, tras completarse el ensayo, una pérdida de material en los bordes de la cara superior (1,35% en masa), mayor que la determinada en la probeta MCE2 (pérdida de 0,19% en masa), donde la leve descamación se distribuye irregularmente por la superficie. En los morteros tratados con Protectosil, MCEP1 y MCEP2 (Figura 4.2.24.) el descenso es de un 0,98 y un 0,36% en masa, respectivamente (Figura 4.2.25.).

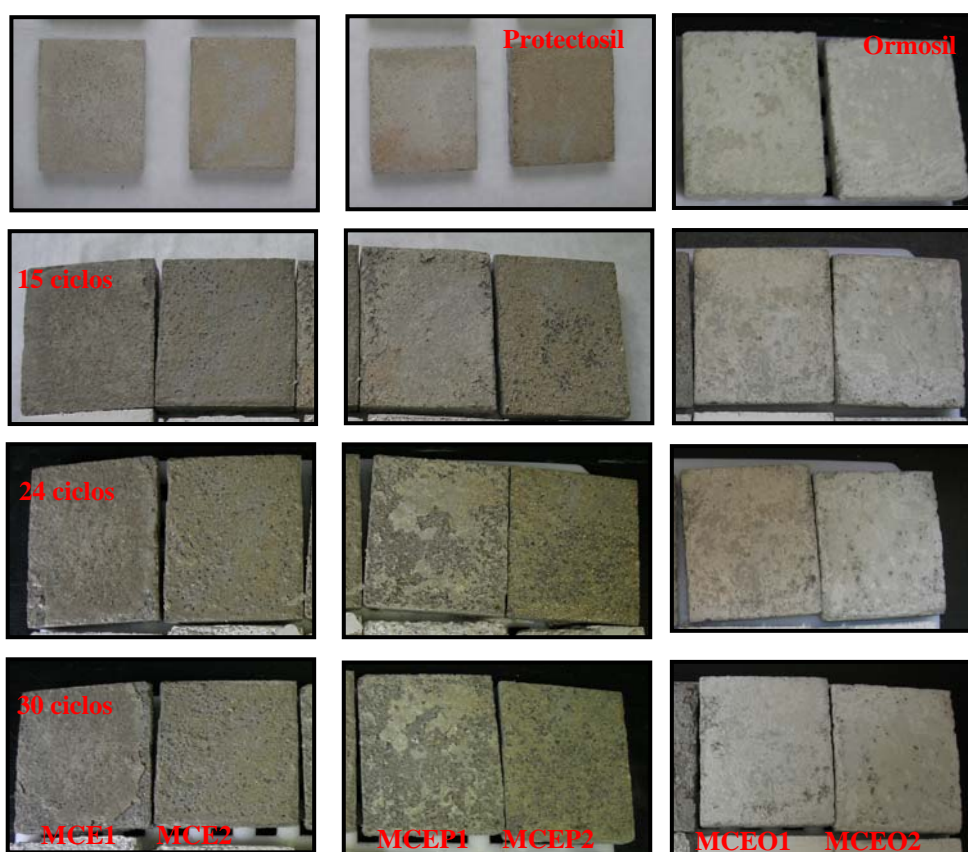


Figura 4.2.24.- Fotografías de las probetas de mortero de cemento sin tratar, MCE y MCE2 (1ª y 2ª columna), tratadas con Protectosil, MCEP1 Y MCEP2 (3ª y 4ª columna) y con Ormosil, MCEO1 y MCEO2 (5ª y 6ª columna) antes de iniciarse los ciclos de hielo-deshielo (1ª fila), tras 15 ciclos (2ª fila), 24 ciclos (3ª fila) y 30 ciclos, fin del ensayo (4ª fila)

En las probetas impregnadas con Ormosil se produce un incremento de masa gradual, a medida que progresa el ensayo ($6,17 \pm 1,06\%$). Este hecho es debido a la pequeña cantidad de agua que absorben inicialmente, durante las primeras 48 horas de saturación antes de iniciarse los ciclos (coeficiente de saturación igual 0,7%; impregnación por inmersión), producto del importante descenso de la porosidad accesible provocado por el tratamiento protector. Con las sucesivas inmersiones el agua ocupa los poros de menor tamaño. Tras 12 ciclos alcanzan la misma masa que las muestras tratadas con Protectosil, aumentando de nuevo antes de finalizar el ensayo (Figura 4.2.25.).

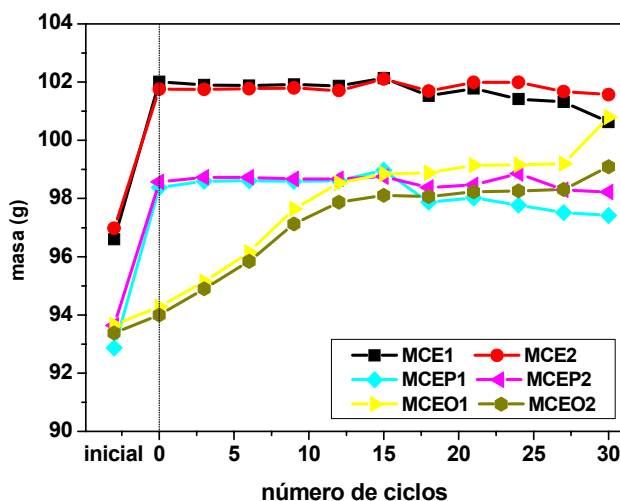


Figura 4.2.25.- Masa de las probetas de mortero de cemento sin impregnar (MCE1 y MCE2) e impregnadas con los dos antigraffiti, Protectosil (MCEP1 y MCEP2) y Ormosil (MCEO1 y MCEO2) tras completarse los sucesivos ciclos de hielo-deshielo. Inicial = peso de las muestras sin saturar

De acuerdo a Amoroso, G.C. y Fassina, V. (49), un material es susceptible a la acción de las variaciones de temperatura, que provocan la congelación del agua, cuando su porosidad es superior al 20%. La del mortero de cemento es muy inferior, 9,26% (accesible al mercurio, apartado 4.2.3.1.2.), razón que podría explicar, junto a su propia naturaleza resistente, el buen comportamiento que presenta frente a las heladas al experimentar únicamente una leve pérdida de costra superficial. Idéntico fenómeno se observa en el material tras ser impregnado con Protectosil. Como se ha señalado anteriormente, este tratamiento apenas modifica la porosidad del sustrato (Tabla IV.2.3.). El Ormosil en cambio, rellena los poros de menor tamaño ($<0,1 \mu\text{m}$),

permitiendo al agua cristalizar sólo en los de mayor diámetro, e impidiendo la pérdida de materia.

4.2.8.1.3. Ensayo de absorción de la gota

Los ciclos de hielo-deshielo no alteran la hidro-repelencia de las superficies tratadas con Ormosil (el 100% del agua depositada es repelida) (Tabla IV.2.14.) y si, en cambio, la de las impregnadas con Protectosil (importante descenso, del orden del 50%), producto de la descamación superficial que experimentan, que si bien no entraña una importante pérdida de masa del material, afecta de modo importante a sus propiedades hidrófobas.

Tabla IV.2.14.- Porcentajes de agua repelida y absorbida por las superficies de mortero de cemento impregnadas con los dos antigraffiti (Protectosil = M.CEM. – P y Ormosil = MCEM. – O), antes y después de ser sometidas las muestras a 30 ciclos hielo-deshielo

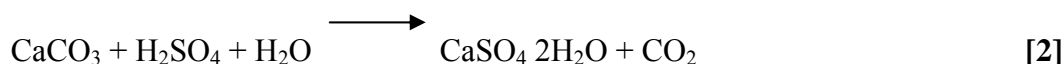
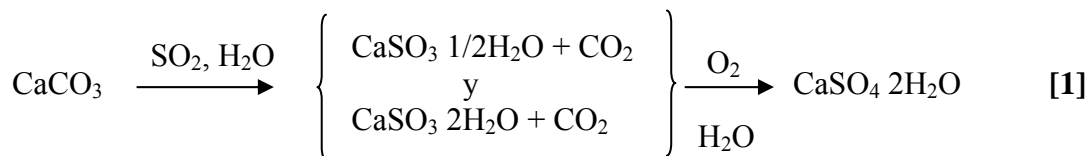
		% H ₂ O absorbida	% H ₂ O repelida
M. CEM. - P	inicial	0,48	99,52
	Tras 30 ciclos hielo-deshielo	49	51
M. CEM. - O	inicial	0	100
	Tras 30 ciclos hielo-deshielo	0,07	99,93

4.2.8.2. Exposición a SO₂

4.2.8.2.1. DRIFT

Los monumentos y edificios de carácter histórico contruidos con materiales calcáreos, pueden verse seriamente afectados por la polución atmosférica (50,51). El SO₂ es uno de los agentes de deterioro más importantes en ambientes contaminados, siendo el yeso (CaSO₄ 2H₂O) uno de los principales productos de alteración. Se forma a través de un compuesto intermedio, el sulfito cálcico hemihidratado (CaSO₃ 1/2H₂O) (52), producto de la reacción del carbonato cálcico y el SO₂ [5,6], y es junto con las partículas de carbón (procedentes de los combustibles) y los microorganismos, el principal componente de las antiestéticas costras negras (53). En ausencia de material

particulado, cuando la oxidación no se ha completado, las superficies amarillean (54,55).



En morteros de cemento también se han observado estos fenómenos de alteración (56,57). Por esta razón, muestras en polvo de este material, impregnadas con los dos *antigraffiti* (junto con la de referencia sin tratar), fueron analizadas a través de espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa tras permanecer 20 horas en atmósfera de SO₂ (0,8 ppm), con un 95% de humedad relativa, a fin de evaluar la posible protección frente a la generación de productos de reacción, proporcionada por ambos tratamientos (Figura 4.2.26.).

El mortero de cemento sin impregnar parece que no experimenta fenómenos de alteración, al ser similares los espectros antes y después del periodo de exposición; no se registran variaciones en el espectro diferencia (Figura 4.2.26.-a).

Tampoco es posible establecer la formación de productos de reacción en el mortero de cemento impregnado con Protectosil, a través de los estudios de espectroscopía (Figura 4.2.26.-b).

En la Figura 4.2.26.-c se muestra el espectro diferencia del mortero de cemento impregnado con Ormosil. Dos nuevas señales a 939 cm⁻¹ y 1105 cm⁻¹, atribuidas a las vibraciones de tensión S-O, respectivamente del sulfito cálcico hemihidratado (CaSO₃ · 1/2H₂O) (58) y del yeso (59), aparecen tras el periodo de exposición (los óxidos metálicos del cemento actuarían como catalizadores favoreciendo la oxidación del sulfito (60)).

4.2.8.2.2. SEM/EDX

Los análisis por EDX de las muestras expuestas a SO_2 (Figuras 4.2.27., 4.2.28. y 4.2.29.) revelan la presencia de un superior contenido en azufre tras permanecer 20 horas en la cámara de atmósfera contaminada. Así inicialmente, antes de la exposición, es del 7%, expresado como porcentaje de SO_3 . Tras el ensayo de deterioro acelerado, la máxima cantidad de S determinada en el mortero sin impregnar es del $12,88 \pm 3,76\%$, alcanza el $16,67 \pm 6,39\%$ en el tratado con Protectosil y el $30,58 \pm 10,40\%$ en el recubierto con Ormosil.

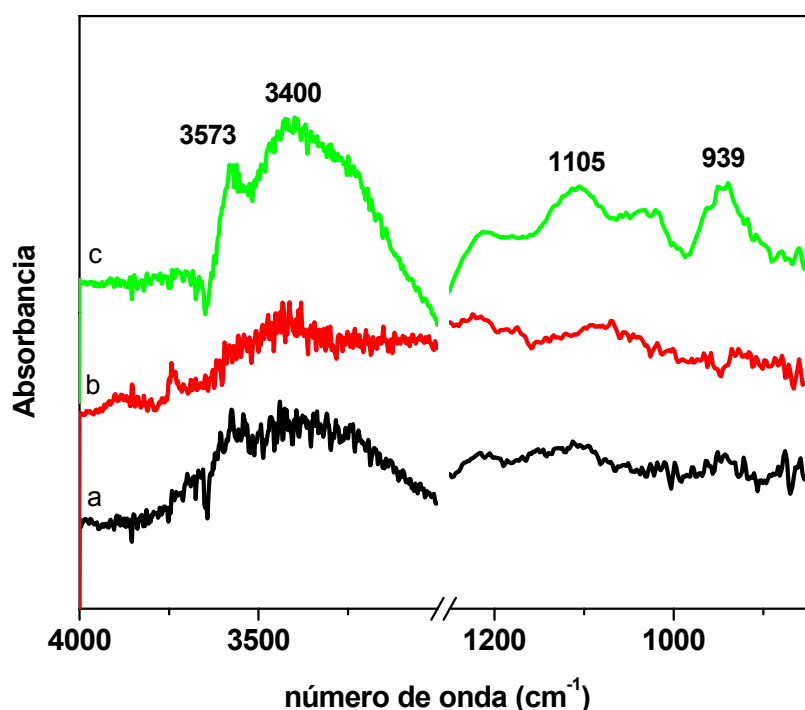


Figura 4.2.26.- Espectros diferencia de reflectancia difusa del mortero de cemento antes y después de permanecer expuesto a SO_2 durante 20 horas. (a) material sin impregnar, (b) impregnado con Protectosil y (c) impregnado con Ormosil

Tan elevados contenidos en S, no sólo se pueden relacionar con la etringita (producto de la hidratación del cemento), aunque en distintos microanálisis EDX se detecte aluminio junto con el azufre (Figura 4.2.27.), sino también con los productos de alteración (sulfito cálcico hemidratado y yeso), cuya presencia no se ha podido establecer previamente a través de espectroscopía infrarroja, en el mortero de cemento sin tratar y en el tratado con Protectosil.

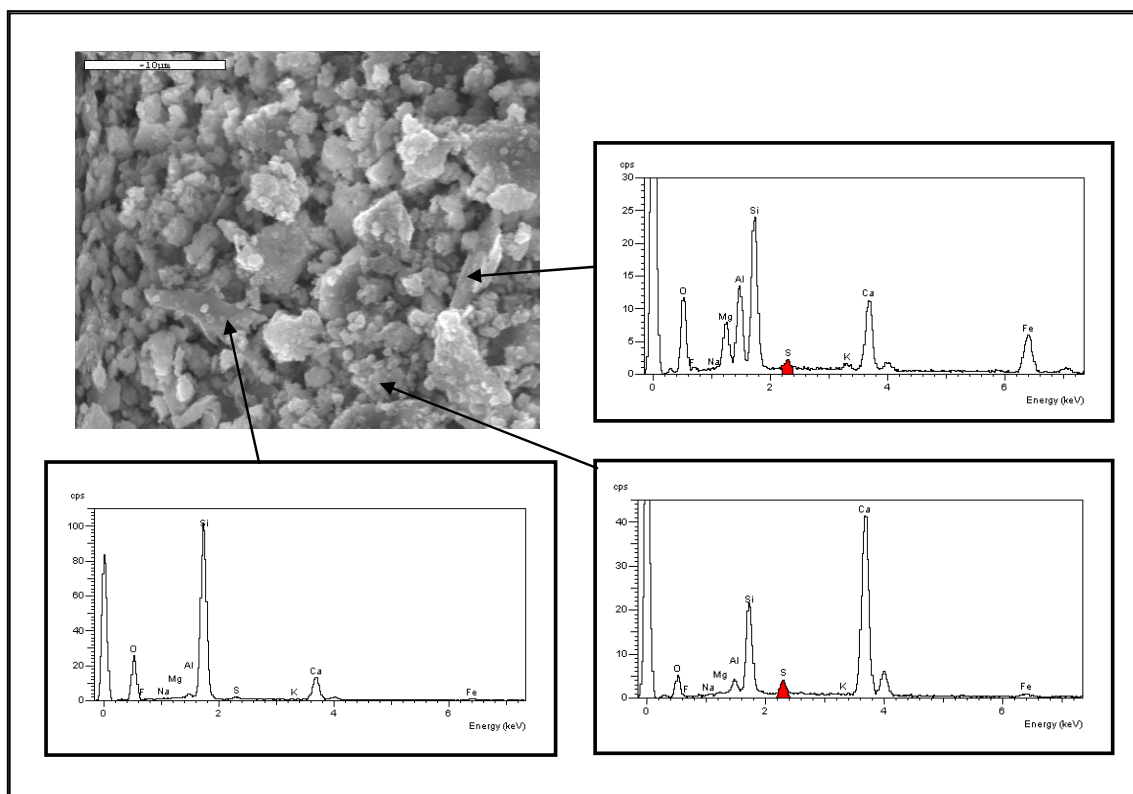


Figura 4.2.27.- Imagen SEM y micro análisis EDX del mortero de cemento tras la exposición a SO_2

Así, la ausencia de Al junto con el contenido de S superior al del material no expuesto, en microanálisis obtenidos en el mortero recubierto con el *antigraffiti* fluorado (Figura 4.2.28.), confirmarían la existencia de productos de degradación en la muestra. Además, a través de los porcentajes de F determinados, es posible señalar una distribución irregular del tratamiento por las partículas del material (por ejemplo, en zonas ricas en Si que corresponden al árido, no se detecta F en el análisis).

En las imágenes SEM del mortero de cemento tratado con Ormosil (Figura 4.2.29.) se distinguen cristales prismáticos y formas grumosas con elevado contenido en S, que señalarían la presencia de los dos nuevos tipos de especies minerales presentes (yeso y sulfito cálcico hemihidratado, respectivamente) de acuerdo con los resultados de espectroscopía infrarroja previos.

La no detección de los productos de reacción en el mortero sin impregnar y tratado con Protectosil a través de DRIFT, a diferencia de lo que sucede en el material

recubierto con Ormosil, está relacionada con las diferencias químicas de las superficies, que condicionan la formación de distintos tipos de yeso **(61)**. El que se forma a expensas del sulfito cálcico hemihidratado en la interfase gas-superficie, en la muestra impregnada con Ormosil, y el que lo hace en forma de *bulk*, en grietas y poros, por la migración de iones sulfatos **(62)**, en el material sin tratar y en el recubierto con el tratamiento fluorado. Sólo la señal del primero es activa en DRIFT debido a su menor simetría **(59)**. El análogo comportamiento del mortero sin tratar e impregnado con Protectosil indica que este *antigraffiti* apenas recubre la superficie del material, coincidiendo con los mínimos descensos de porosidad (de mercurio y accesible al agua, apartados 4.2.3.1.2. y 4.2.3.2.1.) que provoca.

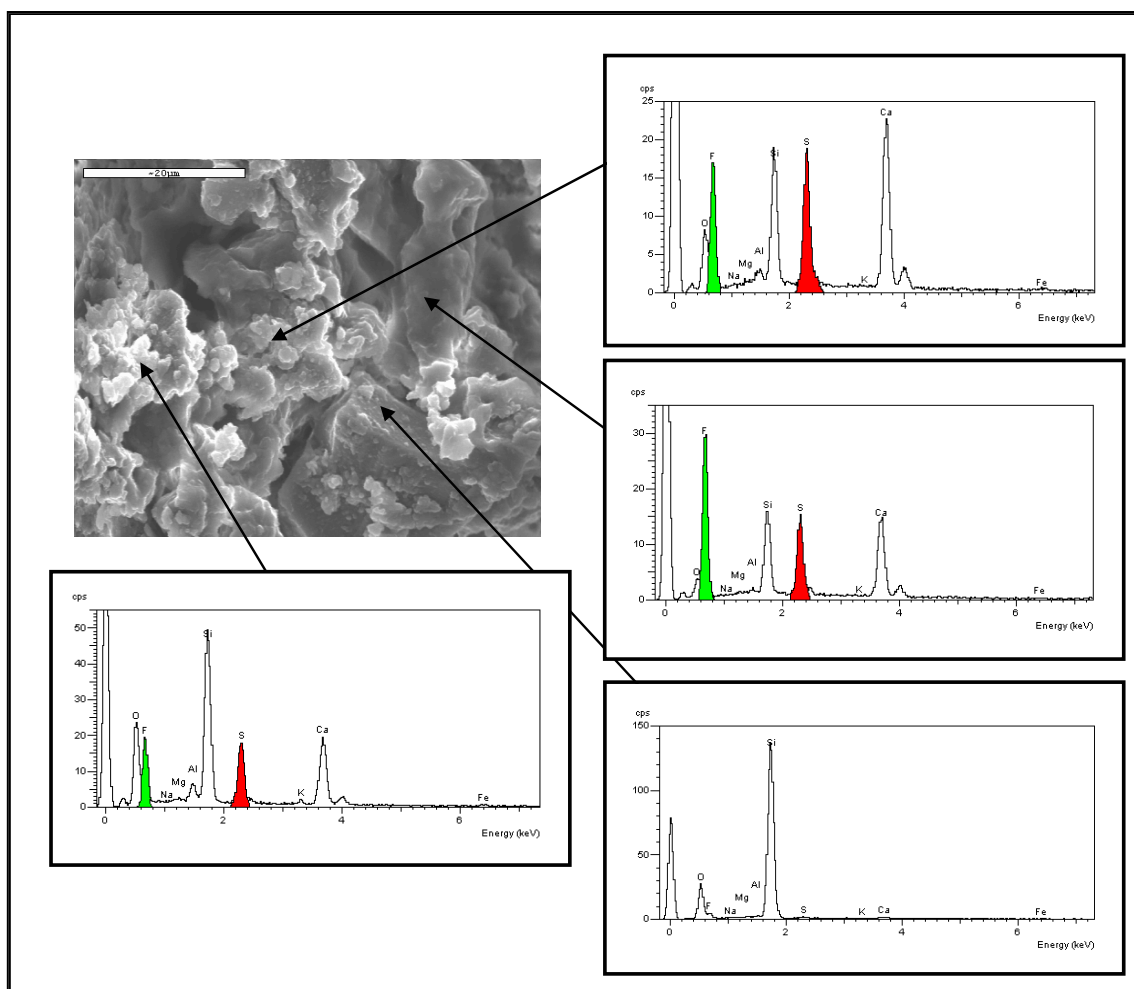


Figura 4.2.28.- Imagen SEM y microanálisis EDX del mortero de cemento impregnado con Protectosil tras la exposición a SO_2

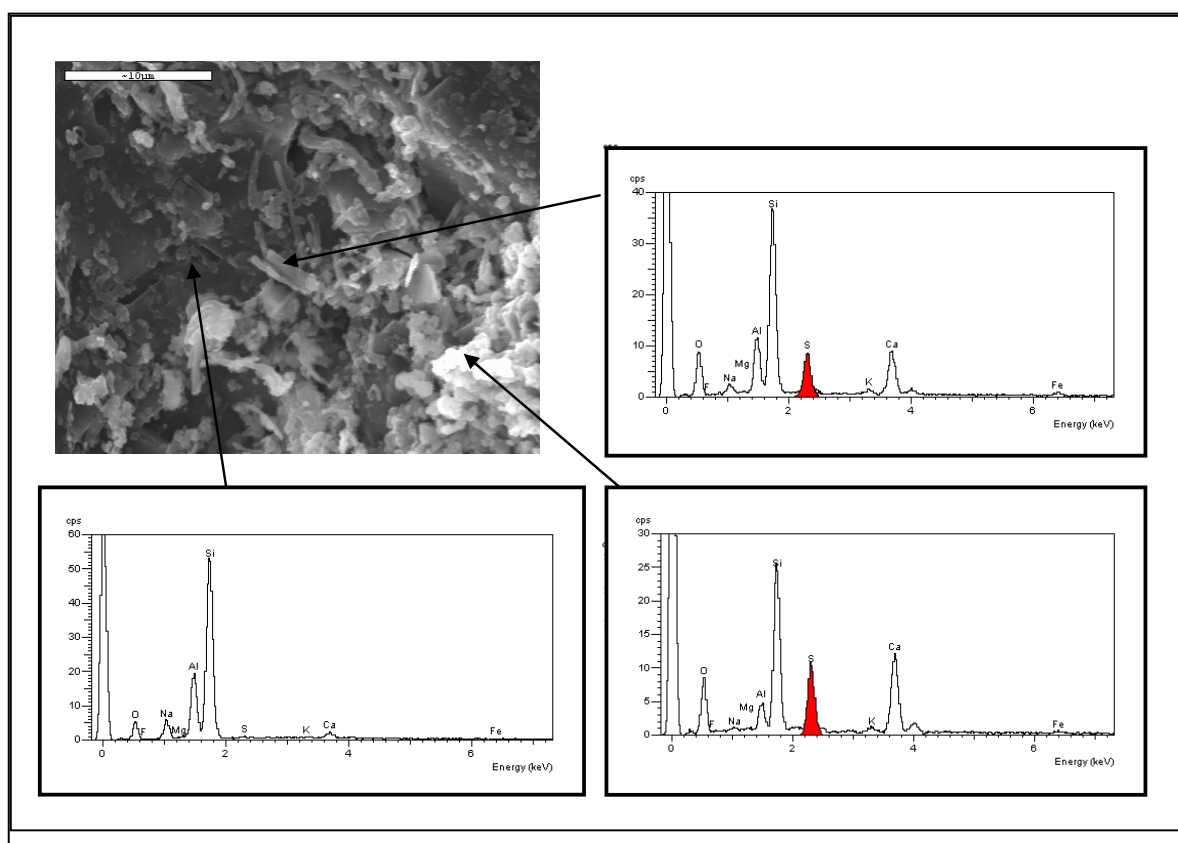


Figura 4.2.29.- Imagen SEM y microanálisis EDX del mortero de cemento impregnado con Ormosil tras la exposición a SO₂

4.2.8.3. Exposición UV

4.2.8.3.1. ATR

Los espectros ATR del mortero de cemento sin tratar e impregnado con los dos tratamientos *antigraffiti*, antes y después de permanecer los materiales expuestos a ciclos periódicos de pulverización con agua durante la exposición UV continua, se muestran en la Figura 4.2.30.

El espectro infrarrojo del mortero de cemento (no sometido al ensayo) revela una intensa carbonatación de la portlandita (Figura 4.2.30.-3). En relación al obtenido por el método de la pastilla de KBr, presenta algunas diferencias; la primera, es la mayor intensidad de las señales de la calcita, debido a que la superficie de la probeta está carbonatada, y la segunda, es la diferente frecuencia de vibración de la banda de tensión asimétrica de los grupos CO₃²⁻ (ν₃) (1426 cm⁻¹ en el espectro de transmisión (Figura

4.2.2.) y 1392 cm^{-1} en el de reflectancia), que está relacionada con un fenómeno de dispersión de la radiación con el descenso del tamaño de partícula, al preparar las pastillas de KBr (**63**).

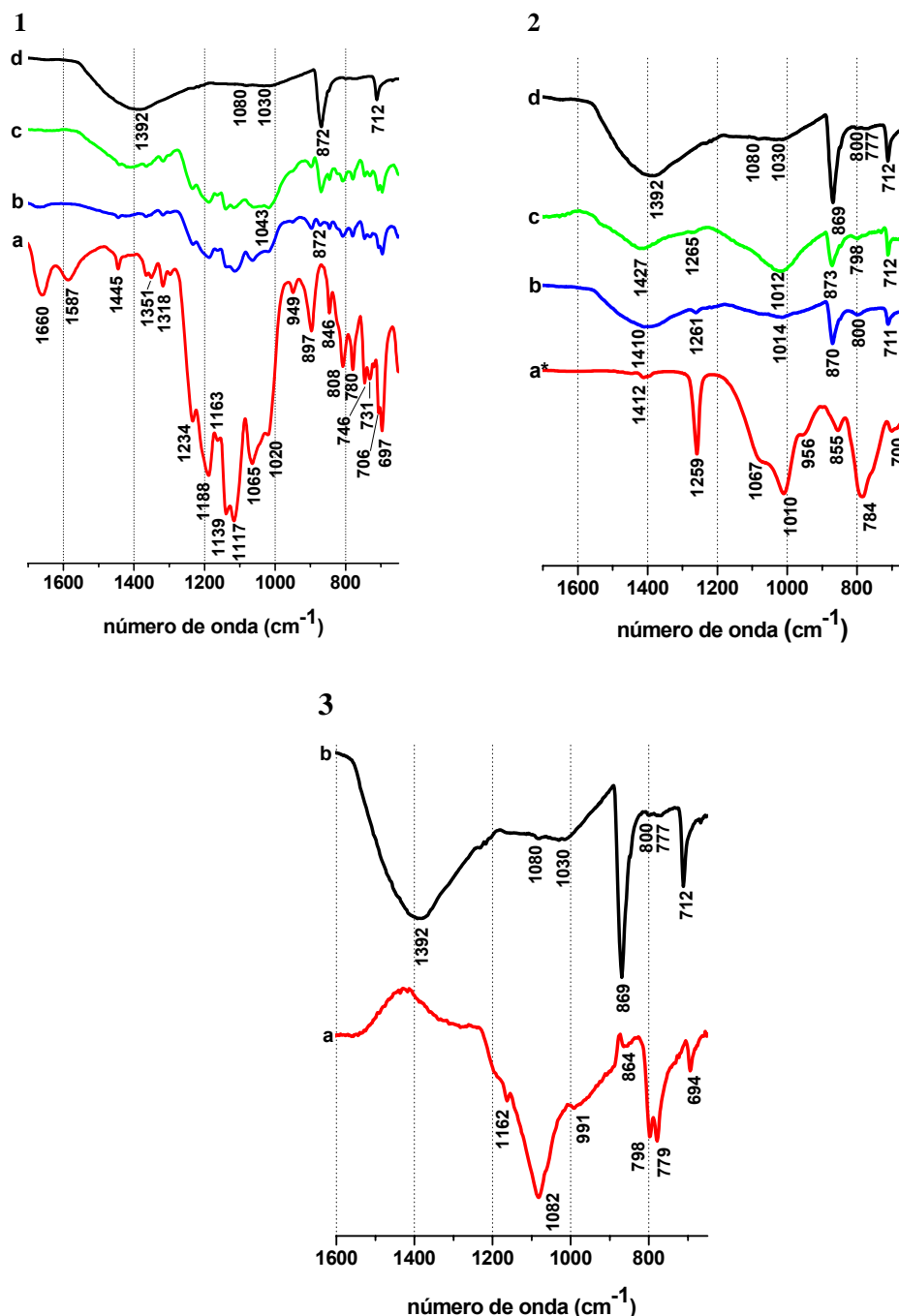


Figura 4.2.30.- Espectros ATR, **1**. a: Protectosil (intensidad dividida entre 4), b: mortero de cemento impregnado con Protectosil, c: mortero de cemento impregnado con Protectosil tras la exposición a radiación UV, d: mortero de cemento sin impregnar; **2**. a: Ormosil (intensidad dividida entre 4), b: mortero de cemento impregnado con Ormosil, c: mortero de cemento impregnado con Ormosil tras la exposición a radiación UV, d: mortero de cemento sin impregnar; **3**. a: mortero de cemento tras la exposición a radiación UV, b: mortero de cemento

Tras el periodo de exposición del mortero en la cámara, el espectro del material se caracteriza por la desaparición de las señales de la calcita, al disolver el agua adicionada cíclicamente la portlandita carbonatada, y la intensificación de las señales del árido que queda al descubierto (cuarzo, 1082, 798, 779 y 694 cm^{-1}) (Figura 4.2.30.-3a).

En el espectro infrarrojo de la superficie del mortero de cemento, impregnada con Protectosil y no expuesta a radiación ultravioleta (Figura 4.2.30.-1b), sólo se observan las bandas del *antigraffiti* (Figura 4.2.30.-1a), con la excepción de la de la calcita a 872 cm^{-1} , lo que confirma la distribución superficial del tratamiento (Figura 4.2.30.-1). El espectro adquirido tras el periodo de exposición, indica que el Protectosil sigue adherido a la superficie del mortero (Figura 4.2.30.-1c). Las bandas asociadas al sustrato se hacen algo más visibles (espectro puntual), especialmente la de tensión asimétrica de los grupos CO_3^{2-} de la calcita (ν_3), distinguiéndose además la del gel C-S-H como una ligera perturbación de las señales del *antigraffiti* a 1043 cm^{-1} .

En los espectros ATR de la superficies impregnadas con Ormosil (Figura 4.2.30.-2b), en cambio, se detectan fundamentalmente las bandas de la calcita, junto con las del tratamiento a 1261 cm^{-1} (deformación CH_3) y 800 cm^{-1} (tensión Si-O-Si), indicando la mayor capacidad de este *antigraffiti* para penetrar en el material (menor concentración en superficie) o rellenar sus poros. Tras el periodo de exposición se intensifica la señal a 1012 cm^{-1} , atribuida a la vibración de grupos Si-O-Si del tratamiento (Figura 4.2.30.-2c), producto de la erosión de la capa más superficial de las probetas, coincidiendo con lo observado en el material sin impregnar.

4.2.8.3.2. Coordenadas cromáticas

Se observa a simple vista tras finalizar el periodo de exposición UV (Figura 4.2.31.), un oscurecimiento de las superficies de las probetas de mortero de cemento sin tratar e impregnadas con Ormosil, producto de la erosión de la capa blanquecina de portlandita, por la acción del agua pulverizada cíclicamente.

Las variaciones cromáticas que experimentan ambos tipos de muestras son similares; desciende considerablemente la luminosidad, entre 10,20 (sin tratar) y 12,36

unidades (con Ormosil), y aumenta el valor de la coordenada b^* (eje amarillo) entre 2,29 y 1,54. Este ascenso de la componente amarilla, superior en las probetas no tratadas, también ha sido revelado por la disminución del índice de blanco (IB) y el aumento del amarillo (IA). El oscurecimiento de ambos tipos de superficies y el “amarilleamiento” provoca una importante variación del color total (ΔE^*), ligeramente superior en el mortero de cemento sin tratar, donde alcanza las 12,57 unidades, frente a las 10,32 registradas en las probetas impregnadas con Ormosil (Tabla IV.2.15.). Estos valores similares indican que los cambios se deben al sustrato. El Ormosil poco concentrado en las primeras micras de espesor del material (lograr penetrar, distribuyéndose subsuperficialmente, apartado 4.2.8.3.1.), impide su protección efectiva frente a la acción combinada de la radiación UV y el flujo de agua.

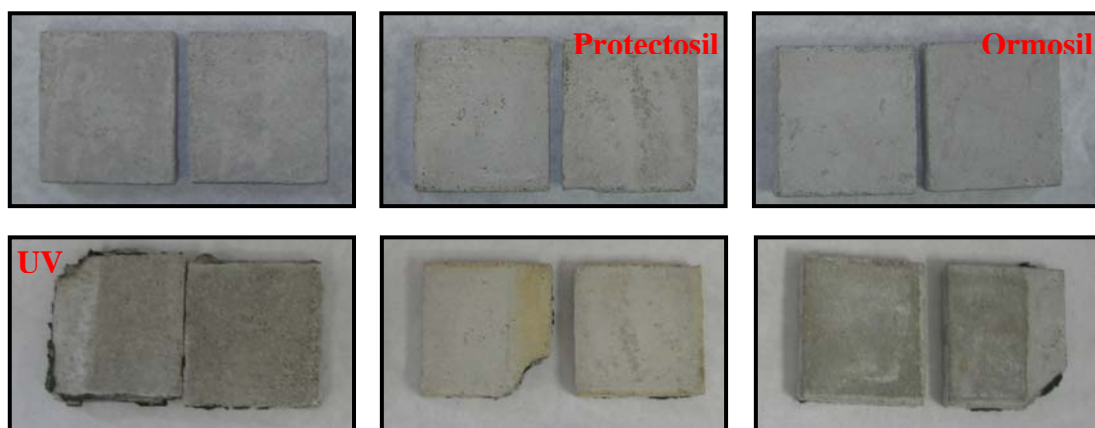


Figura 4.2.31.- Imágenes de las probetas de mortero de cemento sin impregnar (izquierda), impregnadas con Protectosil (centro) y con Ormosil (derecha), antes (arriba) y después (abajo) de la exposición a radiación UV. Las manchas negras son restos del pegamento con el que se adhieren las probetas a los portamuestras. Tras la exposición las zonas más claras (en el material no impregnado y en el tratado con Ormosil) y amarillentas (en la tratada con Protectosil) permanecen protegidas de la radiación por el pegamento

Tras el envejecimiento acelerado las muestras impregnadas con Protectosil, apenas sufren cambios significativos en sus parámetros cromáticos, a diferencia de lo observado en el sustrato sin tratar (Tabla IV.2.15.). Únicamente se registra un leve ascenso de la luminosidad ($\Delta L^* = 1,68$) y un descenso de la coordenada b^* (pérdida de tonalidad amarilla de las superficies) ($\Delta b^* = -1,52$), que provocan una mínima variación del color total, $\Delta E^* = 2,29$, imperceptible por el ojo humano (Tabla IV.2.15. y Figura 4.2.31.). El tratamiento fluorado se puede por tanto considerar foto-estable, al no inducir

cambios cromáticos en la superficie del mortero, y protege además del fenómeno de la erosión.

Tabla IV.2.15.- Parámetros cromáticos de las superficies de los morteros de cemento, sin impregnar (M. CEM.), e impregnadas con los dos tratamientos, Protectosil (M. CEM. - P) y Ormosil (M. CEM. - O), tras permanecer expuestas a radiación UV durante 2000 horas

	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	Δh	ΔIB	ΔIA	ΔE^*
M. CEM.	-12,36 ± 2,06	0,22 ± 0,02	2,29 ± 0,24	2,30 ± 0,24	-0,71 ± 0,35	-17,40 ± 2,30	6,39 ± 0,85	12,57 ± 2,07
M. CEM.-P	1,68 ± 1,30	0,10 ± 0,04	-1,52 ± 0,59	-1,51 ± 0,59	-1,52 ± 0,72	6,74 ± 3,27	-2,91 ± 1,26	2,29 ± 1,34
M. CEM.-O	-10,20 ± 0,62	-0,15 ± 0,24	1,54 ± 0,49	1,54 ± 0,49	1,60 ± 2,05	-14,48 ± 0,57	4,32 ± 0,86	10,32 ± 0,54

BIBLIOGRAFÍA

1. Stoch, A., Zdaniewicz, M. y Paluszkiewicz, Cz. The effect of polymethylsiloxanes on hydration of clinker phases. *Journal of Molecular Structure*, vol. 511-512 (1999), pp. 319-325
2. Gadsden, J.A. *Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds*. Ed. Butterworth, Londres, 1975
3. Hanna, R.A., Barrie, P. J., Cheeseman, C. R., Hills, C. D., Buchler, P. M. y Perry, R. Solid state ^{29}Si and ^{27}Al NMR and FTIR study of cement pastes containing industrial wastes and organics. *Cement and Concrete Research*, vol. 25, 7 (1995) pp. 1435-1444
4. Yilmaz, B. y Olgun, A. Studies on cement and mortar containing low-calcium fly-ash, limestone, and dolomitic limestone. *Cement & Concrete Composites*, vol.30, 3 (2008), pp.194-201
5. Di Gennaro, F., Ferrari, A., Pagella, C. y Cervellati, G. Petrographic study on effectiveness of atigraffiti protective treatment. Part 1-Stony materials of carbonatic composition. *Pittura e Vernici, European Coatings*, vol. 78, 17 (2002), pp. 23-31
6. <http://ciks.cbt.nist.gov/garbocz/104ITZ/node2d.htm>
7. Mosquera, M. J., Benítez, D. y Perry, S. H. Pore structure in mortars applied on restoration Effect on properties relevant to decay of granite buildings. *Cement and Concrete Research* vol. 32, 12 (2002), pp. 1883-1888
8. Berkman, A.S. Mel'nikova, I.G. y Fedotova, E.I. Determining the true magnitude of open porosity. *Steklo i Keramika*, vol. 17, 11 (1960), pp. 580-583
9. Prangnell, R.D. The water vapour resistivity of building materials. A literature survey. *Materials and Structures*, vol. 4, 24 (1971), pp. 399-405
10. Frattolillo, A., Giovenco, G., Mascolo, M.C y Vitale, A. Effects of hydrophobic treatment on thermophysical properties of lightweight mortars. *Experimental Thermal and Fluid Science*, vol. 30, 1 (2005), pp. 27-35
11. <http://www.byg.dtu.dk/upload/institutter/byg/publications/rapporter/byg-r126.pdf>
12. <http://www.polysterm.com/docs/Polysterm%20spanish.pdf>
13. Fernandes, V., Silva, L. Ferreira, V.M. y Labrincha, J.A. Influence of the kneading water content in the behaviour of single-coat mortars. *Cement and Concrete Research* vol. 35, 10 (2005), pp 1900-1908
14. Puterman, M. Hydrophobic materials- how effective are they? 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venice 19-24 junio (2000), pp. 443-452
15. Vacchiano, C.D., Incarnato, L., Scarfato, P. y Acierno, D. Conservation of tuff-stone with polymeric resins. *Construction and Building Materials*, vol. 22, 5 (2008), pp. 855-865
16. Ling, H, Maiqian, N. y Guozheng, L. Preparation and feasibility analysis of fluoropolymer to the sandstone protection. *Progress in Organic Coatings*, vol. 62, 2 (2008), pp. 206-213

17. Lu, Z., Zhou, X. and Zhang, J. Study on the performance of a new type of water-repellent admixture for cement mortar. *Cement and Concrete Research*, vol. 34, 11 (2004), pp. 2015-2019
18. Nwaubani S.O. y Dumbelton J. A practical approach to in-situ evaluation of surface-treated structures. *Construction and Building Materials*, vol. 15 (2001), pp. 199-212
19. Ferreira, A. P. y Delgado Rodríguez, J. Assesment of durability of water repellents by means of exposure tests. 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone (2000), Venice 19-24 junio (2000), pp. 273-285
20. Brugnara, M., Della Volpe, C., Penati, A., Siboni, S., Poli, T. y Toniolo, L. Correct use of the contact angle in the evaluation of the protective action induced from polymer coating on the stone. *Annali di chimica*, vol. 93 (2003), pp 881-888
21. Cardiano, P., Sergi, S., Lazzari, M. y Piraino, P. Epoxy-silica polymers as restoration materials. *Polymer*, vol. 43 (2002), pp. 6635-6640
22. Wagner M., C. M. El tubo Karsten. *Revista Bit*, vol. 19 (2000) pp. 48-499
23. Rodríguez-Gordillo, J., Duran-Suarez, J. A. y García-Casco, A. Evaluation of the penetration of restoration materials in stone. A new method. *Materiales de Construcción*, vol. 260 (2000), pp. 15-261
24. Brugnara, M., Degasper, E., Della Volpe, C., Maniglio, D., Penati, A., Siboni, S., Toniolo, L., Poli, T., Invernizzi, S. y Castelvetro, V. The application of the contact angle in monument protection: new materials and methods. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 241 (2004), pp. 299-312
25. Di Gennaro, F., Ferrari, A., Pagella, C. y Cervellati, G. (Petrographic study on effectiveness of atigraffiti protective treatment. Part 2-Stony materials of silicate composition. *Pittura e Vernici, European Coatings*, vol. 6 (2003), pp 7-14
26. Álvarez de Buergo, M. y Fort, R. Basic methodology for the assessment and selection of water-repellent treatments applied on carbonatic materials *Progress in Organic Coatings*, vol. 43 (2001), pp.258-266
27. Cui, L. y Cahyadi, J.H. Permeability and pore structure of OPC paste. *Cement and Concrete Research*, vol. 31 (2001), pp. 277-282
28. Zendri, E., Biscontin, G., Nardini, I. y Riato, S. Characterization and reactivity of silicatic consolidants. *Construction and Building Materials*, vol. 21, 5 (2007), pp. 1098-1106
29. Brus, J. y Skrdlantova, M. ¹H MAS NMR study of structure of hybrid siloxane-based networks and the interaction with quartz filler. *Journal of non-crystalline solids*, vol. 281, 1-3 (2001), pp 61-71
30. Richardson, I.G. The nature of C-S-H in hardened cements. *Cement and Concrete Research*, vol. 29, 8 (1999), pp. 1131-1147
31. Beaudoin, J.J., Raki, L. y Alizadeh, R. A ²⁹Si MAS NMR study of modified C-S-H nanostructures. *Cement and Concrete Composites*, vol. 31, 8 (2009), pp. 585-590

32. Papenguth, H.W., Kirkpatrick, R.J., Montez, B. y Sandberg, P.A. ^{13}C MAS NMR spectroscopy of inorganic and biogenic carbonates. *American Mineralogist*, vol. 74 (1989), pp. 1152-1158
33. Fortes-Revilla, C. Estudios de las propiedades y durabilidad de morteros de restauración del Patrimonio Cultural impregnados con tratamientos hidrofugantes. Diseño de un nuevo mortero en base cal y metacaolín. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid (2005)
34. Brunet, F., Bertani, Ph., Charpentier, Th., Nonat, A. y Virlet, J. Application of ^{29}Si homonuclear and ^1H - ^{29}Si heteronuclear NMR correlation to structural studies of calcium silicate hydrates. *Journal of physical chemistry B*, vol. 108, 40 (2004), pp. 15494-15502
35. Rottstegge, J., Wilhelm, M. y Spiess, H.W. Solid state NMR investigations on the role of organic admixtures on the hydration of cement pastes. *Cement and Concrete Composites*, vol. 28 (2006), pp. 417-426
36. Tarnowski, A., Zhang, X., McNamara, C. Martin, S.T. y Mitchell, R. Biodeterioration and performance of anti-graffiti coatings on sandstone and marble. *The Journal of the Canadian Association for Conservation*, vol. 32 (2007), pp.3-16
37. Della Volpe, C., Penati, A., Peruzzi, R., Siboni, S., Toniolo, L. y Colombo, C. The combined effect of roughness and heterogeneity on contact angles: the case of polymer coating for stone protection. *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 14, 277-303 (2000), pp. 273-299
38. Bogillo, V.I., Shkilev, V.P. y Voelkel, A. Determination of surface free energy components for heterogeneous solids by means of inverse gas chromatography at finite concentrations. *Journal of Materials Chemistry*, vol.8, 9 (1998), pp. 1953-1961
39. Oliva, V., Mrabet, B., Baeta Neves, M.I., Chehimi, M.M. y Benzarti, K. Characterisation of cement pastes by inverse gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, vol. 969, 1-2 (2002), pp. 261-272
40. Baeta Neves, M.I., Chabut, M., Perruchot, C., Chehimi, M.M. y Benzarti, K. Interfacial interactions of structural adhesive components with cement pastes: Studies by inverse gas chromatography (IGC). *Applied Surface Science*, vol. 238, 1-4 (2004), pp. 523-529
41. Perruchot, C., Chehimi, M.M., Vaulay, M-J. y Benzarti, K. Characterisation of the surface thermodynamic properties of cement components by inverse gas chromatography at infinite dilution. *Cement and Concrete Research*, vol. 36, 2 (2006), pp. 305-319
42. Sun, C. y Berg, J.C. A review of the different techniques for solid surface acid-base characterization. *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 105, 1-3 (2003), pp. 151-175
43. Fagelman, K.E. y Guthrie, J.T. Preferential interactions in pigmented, polymer blends – C.I. Pigment Blue 15:4 and C.I. Pigment Red 122 – as used in a poly(carbonate)–poly(butylene terephthalate) polymer blend. *Journal of Chromatography A*, vol. 1095, 1-2 (2005), pp.145-155
44. Rubio, J., Sánchez, M.J., Elvira, M.R., Rubio, F. y Oteo, J.L. Caracterización superficial de distintos materiales de construcción. *Materiales de Construcción*, vol. 56, 283 (2006), pp. 37-47
45. Won, C-W. y Siffert, B. Preparation by sol-gel method of SiO_2 and mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3$, 2SiO_2) powders and study of their surface characteristics by inverse gas chromatography and

zetametry. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol 131, 1-3 (1998), pp. 161-172

46. Fekete, E., Móczó, J. y Pukánszky, B. Determination of the surface characteristics of particulate fillers by inverse gas chromatography at infinite dilution: a critical approach. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 269, 1 (2004), pp. 143-152

47. Lisø, K.M., Kvande, T., Hygen, H.O., Thue, J.V. y Harstveit, K. A frost decay exposure index for porous, mineral building materials, Building and Environment, vol. 42, 10 (2007), pp. 3547-3555

48. <http://ciks.cbt.nist.gov/garbocz/paper63/node3.html>. Freezing of water in cement paste pores

49. Amoroso, G.C. y Fassina, V. Stone Decay and Conservation. Atmosphere Pollution, Clearing, Consolidation and Protection. Materials Science Monograph 11 (1983). Elsevier, Amsterdam, p. 453

50. Martínez-Arkarazo, I., Angulo, M., Bartolomé, L., Etxebarria, N. Olazabal, M.A. Madariaga, J. M. An integrated analytical approach to diagnose the conservation state of building materials of a palace house in the metropolitan Bilbao (Basque Country, North of Spain). Analytica Chimica Acta, vol. 584, 2 (2007), pp. 350-359

51. Grossi, C.M., Brimblecombe, P., Bonazza, A., Sabbioni, C. y Zamagni, J. Sulfate and carbon compounds in black crusts from the Cathedral of Milan and Tower of London. Heritage, Weathering and Conservation., vol. 1 (2006), pp. 441-446. Fort, R., Álvarez de Buergo, M., Gómez-Heras, M. y Vázquez-Calvo, C. Taylor & Francis Group

52. Gauri, K.L., Doderer, G.C., Lipscomb, N.T. y Sharma, A.C. Reactivity of treated and untreated marble specimens in an SO₂ atmosphere. Studies in Conservation, vol. 18 (1973), pp. 25-35

53. Camuffo, D., Del Monte, M., Sabbioni, C. y Vittori, O. Wetting, deterioration and visual features of stone surfaces in an urban area. Atmospheric Environment, vol. 16, 9 (1982), pp. 2253-2259

54. Reimann, K.J. Color measurements on marble and limestone briquettes exposed to outdoor environment in the Eastern United States. Volume I: Results of exposure 1984-1990. Argonne National Lab., IL (United States)

55. Grossi, C.M., Esbert, R.M., Alonso, F.J., Valdeón, L., Ordaz, J. y Díaz-Pache, F. Colour changes and reactivity to SO of some cladding stones at the "Gran Teatre del Liceu" (Barcelona; Spain). 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venecia 19-24 junio, 2000, pp. 323-328

56. Martínez-Ramírez, S. Influence of SO₂ deposition on cement mortar hydration. Cement and Concrete Research, vol. 29, 1 (1999), pp. 107-111

57. Zappia, G., Sabbioni, C., Pauri, M.G. y Gobbi, G. Mortar damage due to airborne sulfur compounds in a simulation chamber. Materials and structures, vol. 27 (1994), pp. 469-473

58. Elfving, P., Panas, I. y Lindqvist, O. Model study of the first steps in the deterioration of calcareous stone I. Initial surface sulphite formation on calcite Applied Surface Science, vol. 74, 1 (1994), pp. 91-98

59. Elfving, P., Panas, I. y Lindqvist, O. Model study of the first steps in the deterioration of calcareous stone II. Sulphate formation on calcite. *Applied Surface Science*, vol. 78, 1 (1994), pp. 83-92
60. Elfving, P., Panas, I. y Lindqvist, O. Model study of the first steps in the deterioration of calcareous stone III. Manganese and iron mediated sulphation of natural stone. *Applied Surface Science*, vol. 78, 4 (1994), pp. 373-3849
61. Malaga-Starzec, K., Panas, I. y Lindqvist, O. Model study of initial adsorption of SO₂ on calcite and dolomite. *Applied Surface Science*, vol. 222, 1-4 (2004), pp. 82-88
62. Malaga-Starzec, K., Panas, I., Lindqvist, E. y Lindqvist, O. Efflorescence on thin sections of calcareous stones. *Journal of Cultural Heritage*, vol. 4, 4 (2003), pp. 313-318
63. Loste, E., Wilson, R.M., Seshadri, R. y Meldrum, F. C. The role of magnesium in stabilising amorphous calcium carbonate and controlling calcite morphologies. *Journal of Crystal Growth*, vol. 254, 1-2 (2003), pp. 206-218

4.3. ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN ANTIGRAFFITI/MORTERO DE CAL

Los morteros de cal fueron usados comúnmente hasta la segunda mitad del siglo XIX, cuando empezaron a reemplazarse por el cemento Pórtland. Diversos inconvenientes en relación a la aplicación del mortero de cal, incluyendo largos tiempos de fraguado y endurecimiento, propiedades mecánicas débiles y baja cohesión interna, promovieron su sustitución. Sin embargo, la aplicación de morteros de cemento en la restauración de edificios históricos ha provocado numerosos efectos adversos porque las mezclas basadas en cemento son más duras, rígidas e impermeables (por ejemplo, los morteros de rejuntado deben ser considerablemente más débiles que el resto de la mampostería para acomodarse a los ligeros movimientos del edificio) (1).

En la actualidad la recuperación del mortero de cal como material de reparación, ha conducido a estudios en torno a su tecnología. Para minimizar los inconvenientes del largo tiempo de endurecimiento y fraguado, en muchas restauraciones recientes, se añaden a las mezclas bajos contenidos en cemento (1).

4.3.1. Análisis químico

Se determinó el porcentaje de portlandita (Ca(OH)_2) y carbonato cálcico en el mortero de cal comercial, por calcinación de la muestra a 500 y 1000°C (2) respectivamente, siendo los valores obtenidos 1,48 y 90,13% (en masa). Para caracterizar el 8,39% restante, el mortero fue tamizado y en cada una de las fracciones obtenidas ($\emptyset < 45 \mu\text{m}$, $> 45 \emptyset < 90$, $> 90 \emptyset < 125$, $> 125 \emptyset < 212$, $> 212 \emptyset < 500$, $> 500 \emptyset < 1000$, $\emptyset > 1000 \mu\text{m}$), se distinguieron las distintas fases minerales presentes a través de DRX (apartado 4.3.4.1).

4.3.2. Granulometría

Se determinó la distribución de tamaño de las partículas del mortero con una batería de tamices. En la Tabla IV.3.1. se muestra el porcentaje de mortero de cal que pasa por los diferentes tamices con distinto tamaño de luz. De estos datos se deduce que

un 79,4% de las partículas tiene un tamaño comprendido entre las 45 y 90 micras, y que tan sólo un 9,1% son mayores de 1 mm.

Tabla IV.3.1.- Granulometría del mortero de cal

Luz malla	fondo	45 μm	90 μm	125 μm	212 μm	500 μm	1 mm	2 mm
% en masa que pasa	0	20,6	40,1	42	63,8	64,3	90,9	98,7

4.3.3. Determinación de la cal libre

Para garantizar la completa carbonatación de las probetas de mortero de cal, se analizó el contenido en cal libre de la fracción menor de 45 micras (**3**), que alcanzó sólo el 0,26%, indicando su casi completa carbonatación. Únicamente en las probetas de mortero de cal empleadas en los ensayos de alteración en atmósfera reactiva (SO_2), esta no se ha completado.

4.3.4. Caracterización mineralógica

Se caracterizó composicionalmente el mortero de cal, antes y después de la preparación de las probetas, a través de DRX y FTIR.

4.3.4.1. DRX

En la Figura 4.3.1. se muestran los difractogramas del mortero de cal anhidro (fracción sin tamizar) (izquierda) y del hidratado y carbonatado (derecha).

Las fases minerales del mortero anhidro son la calcita ($2\theta = 29,46, 39,46$ y $43,2$) (JCPDS 5-586) y la portlandita ($2\theta = 34,3, 18,08$ y $47,19$) (JCPDS 4-733), junto con una pequeña proporción de cemento (alita (C_3S); $2\theta = 32,14, 32,54$, y $41,2$) (JCPDS 31-301). El análisis detallado de cada una de las fracciones obtenidas por tamizado ($\emptyset < 45\mu\text{m}$, $>45 \emptyset < 90$, $>90 \emptyset < 125$, $> 125 \emptyset < 212$, $>212 \emptyset < 500$, $>500 \emptyset < 1000$, $\emptyset > 1000 \mu\text{m}$), permitió la identificación de cuarzo como parte del árido del mortero, fundamentalmente en las fracciones entre 125 y 500 μm . En las más finas (menores de

90 μm) se detecta la presencia de portlandita en pequeña proporción, lo que podría indicar una posible meteorización de la muestra, además de reflexiones debidas a los silicatos de la adición de cemento. En todas las fracciones la calcita es el constituyente mayoritario.

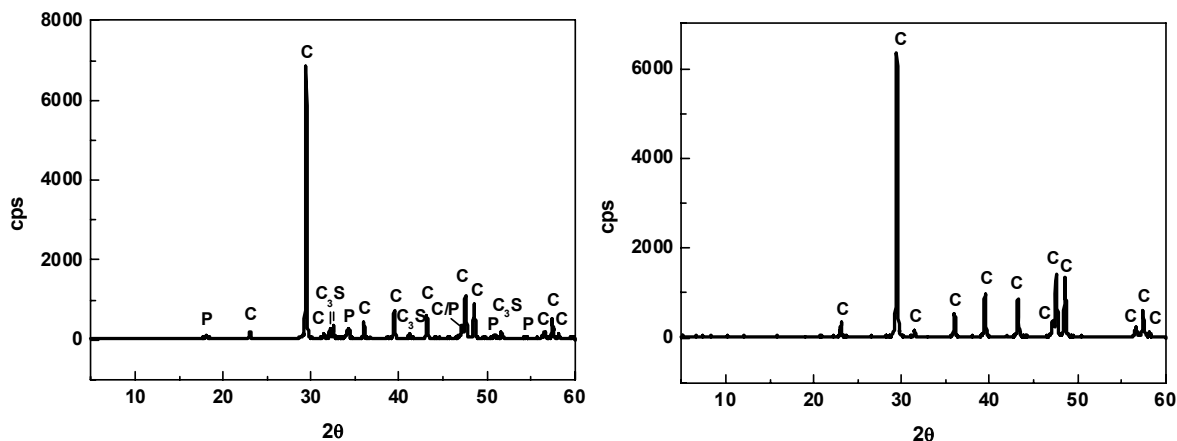


Figura 4.3.1.- Difractogramas del mortero de cal anhidro (izquierda) y del mortero de cal hidratado (derecha)

El difractograma de la probeta de mortero de cal hidratado y carbonatado (Figura 4.3.1. derecha) sólo muestra la presencia de calcita (C, $2\theta = 29,48, 39,48$ y $43,22$) (JCPDS 5-586), señalando la completa carbonatación de la muestra.

4.3.4.2. FTIR

En el espectro infrarrojo del mortero de cal (anhidro) (Figura 4.3.2. izquierda), se distinguen las bandas de vibración de tensión de los grupos OH, de la portlandita a 3642 cm^{-1} (4) y del agua a 3434 cm^{-1} . La banda a 1622 cm^{-1} , corresponde a la vibración de deformación del agua y las de $1421, 875$ y 712 cm^{-1} se asignan respectivamente, a la tensión asimétrica (ν_3), a la deformación fuera del plano (ν_2) y a la deformación en el plano (ν_4) de los grupos CO_3^{2-} del árido calizo (5). Las bandas entre 1151 y 1032 cm^{-1} son bandas de tensión asimétrica Si-O y la de 515 cm^{-1} de deformación, de los silicatos (fundamentalmente cemento y en pequeña proporción árido).

Se separó de forma grosera el árido y el ligante del mortero, para su caracterización mediante FTIR. La primera fracción está compuesta de calcita y cuarzo, y el ligante es una mezcla de portlandita, calcita y cemento.

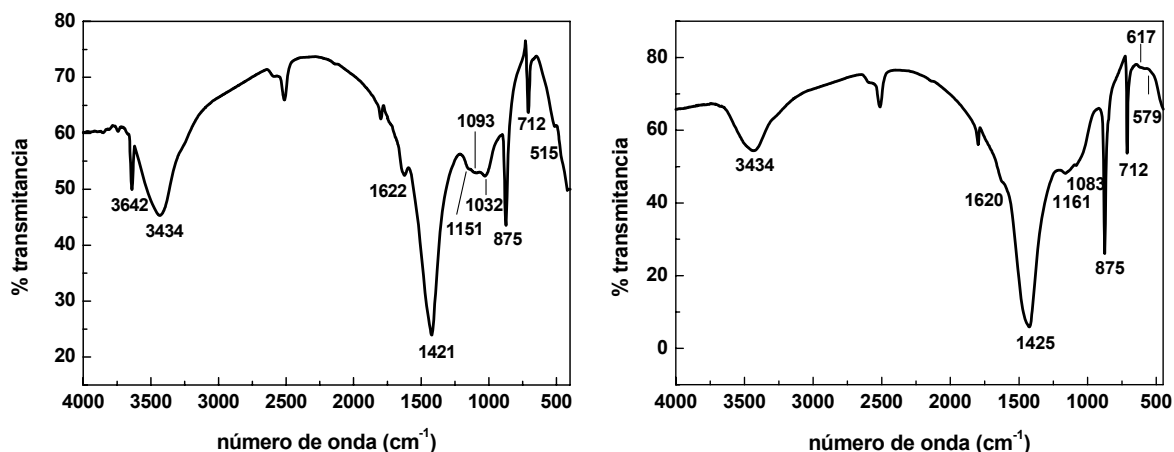


Figura 4.3.2.- Espectros infrarrojos del mortero de cal anhidro (izquierda) y del mortero de cal hidratado (derecha)

El análisis mineralógico del mortero de cal hidratado por espectroscopia infrarroja (Figura 4.3.2. derecha) señala fundamentalmente la presencia de calcita (1425 , 875 y 712 cm^{-1}). Las señales a 1161 y 1083 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de tensión Si-O del cuarzo. La banda a 1161 cm^{-1} también se asigna a las vibraciones de tensión de grupos SO_4^{2-} , y las que aparecen a 617 y 579 cm^{-1} , se atribuyen a vibraciones de deformación Si-O.

4.3.5. Caracterización físico-hídrica

4.3.5.1. Caracterización física

4.3.5.1.1. Color y brillo

La superficie del mortero de cal se caracteriza por su alta luminosidad ($L^* = 87,4$), indicando su tonalidad blanca (para que un cemento sea considerado blanco, L^* debe ser superior al 85%) con una componente amarilla muy baja ($b^* = 3,05$) (Tabla IV.3.2.). Así lo confirman los valores de los índices de blanco y amarillo, que señalan una clara tendencia hacia el blanco. La presencia de las impregnaciones *antigraffiti*

afecta principalmente al brillo de las superficies (85°), desigual a tenor de la elevada dispersión de los valores, que aumenta significativamente (de 5,9 a 15,9 unidades) cuando se aplica el *antigraffiti* fluorado y disminuye cuando las superficies se impregnan con Ormosil (UB = 2,8 unidades) (Tabla IV.3.2.).

El Ormosil no modifica los parámetros cromáticos y los cambios provocados por el Protectosil son mínimos. En este último caso la luminosidad asciende ligeramente ($L^* = 88,49$), a diferencia de las determinaciones colorimétricas llevadas a cabo por Fortes-Revilla, C. y Blanco-Varela, M.T. (6) en morteros de cal tras la aplicación de diversos tratamientos hidrofugantes a base de siliconas (en las que L^* disminuye entre 0,49 y 1,65). La coordenada a^* varía en el mismo sentido que en los ejemplos anteriores, siendo mínimo el descenso experimentado ($\Delta a^* = -0,2$, y ente 0,31 y 0,36 tras la aplicación de las siliconas). También disminuye b^* , al igual que sucede con una de las siliconas aplicadas en los morteros de la referencia bibliográfica, que desciende la componente amarilla, 0,7, mientras que las otras dos empleadas en ese estudio la aumentan entre 0,98 y 1 unidades, o lo que es lo mismo, amarillean muy ligeramente la superficie del material (Tabla IV.3.2.).

Tabla IV.3.2.- Parámetros cromáticos de la superficie de los morteros de cal sin impregnar (M. Cal), e impregnados con los dos tratamientos, Protectosil (M. Cal – P) y Ormosil (M. Cal – O)

	L^*	a^*	b^*	C^*	h	IB	IA	ΔE^*	UB
M. CAL	87,40 $\pm 1,05$	0,22 $\pm 0,07$	3,05 $\pm 0,12$	3,06 $\pm 0,12$	85,98 $\pm 1,21$	56,81 \pm 2,20	5,02 \pm 0,23	-	5,9 $\pm 5,5$
M. Cal - P	88,49 $\pm 0,38$	0,02 $\pm 0,05$	2,72 $\pm 0,20$	2,72 $\pm 0,20$	89,56 $\pm 1,07$	60,46 \pm 1,62	4,37 \pm 0,33	1,16 \pm 0,40	15,9 $\pm 3,9$
M. Cal - O	87,30 $\pm 0,68$	0,23 $\pm 0,10$	3,03 $\pm 0,07$	3,04 $\pm 0,07$	85,70 $\pm 1,94$	56,72 \pm 1,02	4,99 \pm 0,09	0,47 \pm 0,39	2,8 $\pm 1,6$

4.3.5.1.2. Porosimetría de mercurio

Los morteros en base cal son materiales muy porosos, en ellos al agua que se emplea en el amasado es un vehículo que disuelve la cal y permite la reacción de carbonatación, pero no se combina formando hidratos estables y por lo tanto permanece en el material hasta su evaporación (7). Además, la elevada superficie específica de la cal ($1,5\text{--}4 \text{ m}^2/\text{g}$) (8) exige una elevada cantidad de agua para obtener morteros lo suficientemente trabajables, con un escurrimiento normal (7).

En ocasiones la porosimetría de mercurio ha sido puesta en duda para la caracterización de materiales cementantes, por considerar que reflejan más la física de la intrusión de mercurio que el tamaño real de los poros presentes **(9)** (por ejemplo, en poros de gran tamaño (aire), que están interconectados por otros alargados (grietas de retracción), el mercurio no puede penetrar hasta que la presión es suficientemente alta para poder acceder a espacios tan estrechos). Sin embargo en el estudio de morteros de cal, diversos autores consideran esta técnica adecuada **(1,10-12)**.

Se ha determinado una elevada porosidad del mortero de cal objeto de estudio, alrededor del 38% en volumen, constituida fundamentalmente por poros de diámetro entre 1 y 10 μm (70,19%), asociados a la interfase árido-ligante **(7)**. Presentan además una misma proporción (aproximadamente 12%) de poros de diámetro superior a las 10 μm , y de diámetro entre 1-0,1 μm , estos últimos característicos de la pasta de la mezcla **(7)** (Tabla IV.3.3.). (El tamaño de los poros de aire observados en imágenes de microscopía electrónica de barrido (Figura 4.3.5.) es de aproximadamente 100-150 μm).

Moropoulou, A. *et al.* **(10)** determinan porosidades similares en morteros de cal históricos, entre 30 y 45% (relación ligante/árido entre 1/1 y 1/4), y en morteros de reparación, entre 29,8 y 37, 3% (relación ligante/árido igual a 1/2,3 cuando los áridos son de gran tamaño y a 1/2 cuando son pequeños). La porosidad total del mortero objeto de estudio es también comparable con las determinados por Bromblet, P. **(11)** en morteros de cal empleados en la reparación de esculturas, cuyos valores oscilan entre el 32,3 y 38,3%.

Mosquera, M.J. *et al.* **(1)**, determinan porcentajes inferiores en este tipo de materiales (relación arena/cal = 3/1), del 26% vol., que un incremento progresivo de la cantidad de cemento reduce hasta el 18%. Exhiben estos morteros de cal una diferente distribución porosimétrica, con dos familias de poros bien representadas, una en torno a 15 μm y la otra alrededor de 0,15 μm . La incorporación de cemento a la mezcla, reduce el volumen de macroporos, no manteniéndose la distribución bimodal, excepto en la de menor contenido de cemento (arena/cal/cemento 27:8:1, agua/sólido = 0,5) donde un 67% de la porosidad tiene un diámetro próximo a las 5 μm y el 33% restante, en torno a

0,15 micras, valores que se asemejan a los del mortero de este estudio, si bien estos también poseen poros de mayor tamaño (12% mayor de 10 micras).

Además, el empleo de distintos tipos de agregados afecta al tamaño de poros presentes en el material. Lanas, J. y Álvarez-Galindo, J.I. (12) determinan que la presencia de agregados silíceos en morteros de cal, reduce los poros de mayor tamaño (100-10 μm) e incrementa los pequeños (0,1-0,01 μm). Especímenes con agregados de caliza en cambio, no presentan poros pequeños (0,1-0,01 micras). Esto explica porque en muestras más porosas, se obtienen mayores resistencias, porque el flujo de CO_2 no se ve obstruido.

En las muestras de mortero de cal impregnadas con Protectosil, la porosidad permanece invariable con respecto a las muestras sin tratar. Las diferencias en el porcentaje de la fracción de poros de diámetro superior a las 10 micras, son producto de la naturaleza artificial del material, es decir, son producto de su propia elaboración (Figura 4.3.3. y Tabla IV.3.3.). El tratamiento se distribuye por la superficie sin penetrar en los poros (el producto está diseñado para penetrar poco y trabajar sólo en la superficie (13)).

El Ormosil en cambio, rellena completamente los poros de diámetro inferior a 0,1 μm , reduciendo además significativamente (93,07%) el porcentaje de poros de diámetro entre 1 y 0,1 μm , y ligeramente (12,37%) los de 1 a 10 μm , lo que se traduce en un descenso de la porosidad total de un 21,23% (Figura 4.3.3. y Tabla IV.3.3.), similar a los determinados por Fortes-Revilla, C. y Blanco-Varela, M.T. (6), entre 25 y 12%, en morteros de cal (con una relación cal + arena/agua = 4,7, similar a la empleada en la elaboración de las probetas objeto de este estudio) tras la impregnación de diversos tratamientos hidrofugantes (siliconas), que también afectaban fundamentalmente a los poros en el intervalo de 1-0,01 μm . Los de tamaño entre 1 y 0,1 μm descendían entre 53 y 28%, frente al 93,07% provocado por el Ormosil (si bien la porosidad inicial de los morteros sin impregnar es inferior, 25,18% y el mayor porcentaje de poros tiene un diámetro comprendido entre 1-0,1 μm). Al mismo tiempo los de tamaño inferior aumentaban en la mayor parte de los casos, por el relleno parcial de los poros de mayor tamaño (6), fenómeno que no se ha observado tras la aplicación del Ormosil.

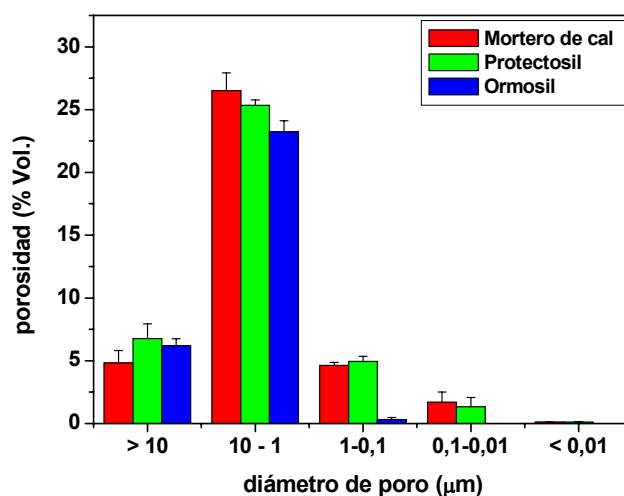


Figura 4.3.3.- Distribución de tamaño de poros del mortero de cal sin tratar (barras rojas) y tras la aplicación de los antigraffiti, Protectosil (barras verdes) y Ormosil (barras azules)

Tabla IV.3.3.- Porosidad total y distribución de tamaños de poros del mortero de cal sin impregnar (M. Cal), e impregnado con los dos tratamientos, Protectosil (M. Cal – P) y Ormosil (M. Cal – O) (% Volumen)

	Porosidad (% volumen)					
	total	> 10 μm	10-1 μm	1-0,1 μm	0,1-0,01 μm	<0,01 μm
M. Cal	37,77 ± 1,85 (100%)	4,83 ± 0,98 (12,79%)	26,51 ± 1,41 (70,19%)	4,62 ± 0,25 (12,23%)	1,69 ± 0,81 (4,47%)	0,12 ± 0,01 (0,32%)
M. Cal - P	38,50 ± 0,42 (100%)	6,77 ± 1,17 (17,58%)	25,34 ± 0,42 (65,82%)	4,95 ± 0,40 (12,86%)	1,33 ± 0,74 (3,45%)	0,12 ± 0,04 (0,31%)
M. Cal-O	29,75 ± 1,26 (100%)	6,20 ± 0,55 (20,84%)	23,23 ± 0,88 (78,08%)	0,32 ± 0,17 (1,08%)	0 (0%)	0 (0%)

4.3.5.2. Caracterización hídrica

4.3.5.2.1. Porosidad accesible al agua y coeficiente de saturación

Si bien los resultados de porosidad accesible al agua del mortero de cal antes y después de ser tratado con los protectores (Tabla IV.3.4.) son algo inferiores a los determinados por intrusión de mercurio (Tabla IV.3.3.) (como sucede en el resto de los materiales de construcción seleccionados en el presente estudio), coinciden en señalar la escasa capacidad del Protectosil para rellenar los poros del substrato, a diferencia del Ormosil que descende la porosidad del material un 22,4%.

Las diferencias entre los valores obtenidos con ambos procedimientos están relacionadas con la pérdida de agua contenida en los poros al extraer las muestras del vacío y efectuar las correspondientes pesadas.

Tabla IV.3.4.- Porosidad accesible al agua (% volumen) y coeficiente de saturación (% masa) del mortero de cal antes (M.Cal) y después de la aplicación de los antigraffiti, Protectosil (M. Cal -P) y Ormosil (M.Cal - O)

	Porosidad accesible al agua (% volumen)	Coeficiente de saturación (% masa)
M. Cal	28,68 ± 0,18	14,94 ± 0,27
M. Cal - P	27,27 ± 0,48	12,62 ± 0,63
M. Cal - O	22,27 ± 0,74	1,36 ± 0,21

La absorción de agua por inmersión es también una medida de la porosidad del material (14). Los valores del denominado coeficiente de saturación (48 horas) de las muestras impregnadas, determinados bajo las mismas condiciones que las no tratadas, indican una reducción comparativa del grado de absorción de agua con la aplicación de los *antigraffiti*. Así, la saturación del 14,94% del mortero de cal disminuye drásticamente, un 90,9%, tras su impregnación con Ormosil (relleno de los poros de la muestra de diámetro inferior a 1 μm), mientras que el Protectosil la reduce tan sólo un 15,5% (Tabla IV.3.4.).

4.3.5.2.2. Permeabilidad al vapor de agua

Es importante conocer como afecta la aplicación de tratamientos protectores a la permeabilidad de los materiales de construcción, al existir la posibilidad de que su descenso pueda acelerar los procesos de deterioro, por medio de la condensación del agua, la acumulación de sales dañinas en el interior y/o la generación de tensiones producto de los cambios de temperatura (14).

La permeabilidad al vapor de agua del mortero de cal $28,71 \cdot 10^{-12} \pm 3,30 \cdot 10^{-12}$ kg/m.s.Pa (Tabla IV.3.5.) es similar a la determinada por Maravelaki-Kalaitzaki, P. (15) en un mortero de cal con la misma porosidad (40,15%), $23,7 \cdot 10^{-12}$ kg/m.s.Pa.

Su valor descende un 6,83% tras la aplicación del Protectosil y un 15,28% con el Ormosil (Tabla IV.3.5.), resultados acordes con las determinaciones porosimétricas, que no sólo proporcionan información acerca de la circulación de agua líquida en el interior de los materiales, sino que también se relacionan con los coeficientes de permeabilidad al vapor de agua **(1)**. El valor de estos últimos depende del radio de poro (más significativamente que de la porosidad **(1)**), del efecto hidrofugante del producto y de su penetración en el sustrato **(14)**.

El mayor de los descensos de permeabilidad registrados, tras la aplicación del Ormosil, se relaciona por tanto, con la mayor capacidad del tratamiento para rellenar los poros de tamaño inferior a 1 μm (Tabla IV.3.5.). Maravelaki-Kalaitzaki, P. **(15)** determina en morteros de cal hidráulica tras la aplicación con brocha de un hidrofugante (siloxano oligomérico), también mínimos descensos, entre 10,38% y 15,64%, interpretados sobre la base de que el siloxano tiene la habilidad de repeler las moléculas de agua, recubrir las paredes de los capilares y unirse a los sustratos, sin bloquear completamente los capilares.

Tabla IV.3.5.- Permeabilidad al vapor de agua del mortero de cal (M. Cal.) y descenso de permeabilidad de las muestras tratadas con Protectosil (M. Cal. – P) y Ormosil (M. Cal. – O)

M. Cal	M. Cal - P	M. Cal - P
$\delta \cdot 10^{-12} \text{ (kg/ m s Pa)}$	descenso %	
28,71 \pm 3,30	6,83 \pm 5,06	15,28 \pm 4,09

4.3.5.2.3. Ensayo de absorción de agua a baja presión

La cantidad de agua absorbida por la superficie del mortero de cal es de 3,46 $\text{kg/m}^2/\text{h}$. La capacidad de imbibición del material se reduce tras la aplicación de los dos *antigraffiti* en más de un 90%, siendo las cantidades de agua absorbida de 0,29 y 0,24 $\text{kg/m}^2/\text{h}$, cuando las impregnaciones se llevan a cabo con Protectosil y con Ormosil, respectivamente. Ambos valores son característicos de superficies porosas bien protegidas **(16)**.

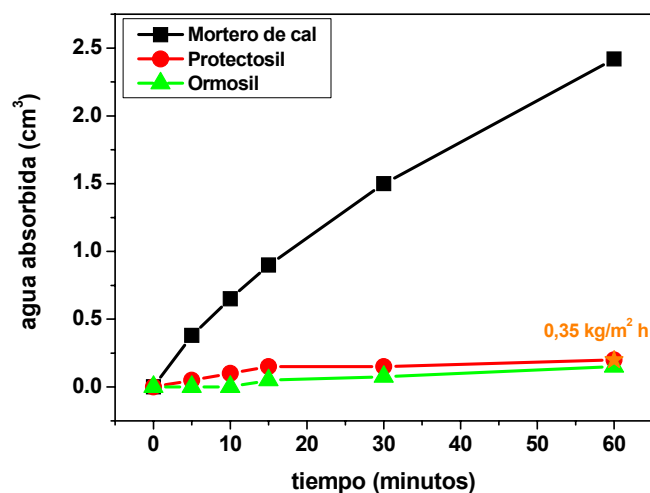


Figura 4.3.4.- Evolución con el tiempo de la cantidad de agua absorbida por las superficies de las probetas de mortero de cal, antes y después de ser impregnadas con los antigraffiti

Estos buenos resultados hidro-repelentes de las superficies tratadas, algo más destacados tras la impregnación con Ormosil (Tabla IV.3.6.), están condicionados por la menor porosidad de la cara anterior de las probetas producto de su elaboración.

A lo largo del tiempo de ejecución del ensayo (Figura 4.3.4. y Tabla IV.3.6.), la hidro-repelencia de la superficie protegida con Protectosil se mantiene más o menos estable, con fluctuaciones (máxima diferencia de porcentaje de protección del 8,4%), mientras que en la recubierta de Ormosil, la protección superior a partir de los 15 minutos, disminuye un 5,56% y no se modifica sensiblemente en los 45 minutos restantes.

Tabla IV.3.6.- Porcentajes de protección en los distintos intervalos de tiempo (ensayo de la pipa)

tiempo (minutos)		5	10	15	30	60
Protectosil	RP %	86,84	84,62	83,33	90	91,74
Ormosil		100	100	94,44	95	93,80

4.3.5.2.4. Ensayo de absorción de la gota

Las determinaciones de la hidro-repelencia de las superficies tratadas a través del ensayo de absorción de la gota, confirman los resultados obtenidos con el ensayo de la pipa (Tabla IV.3.7.), indicando una excelente capacidad hidro-repelente, del Protectosil y del Ormosil en superficie.

Tabla IV.3.7.- Porcentajes de agua repelida y absorbida por las superficies de los morteros de cal impregnadas con los dos antigraffiti, Protectosil (M. Cal – P) y Ormosil (M. Cal – O)

Tipo de superficie	% H ₂ O absorbida	% H ₂ O repelida
M. Cal - P	0	100
M. Cal - O	0	100

Estos resultados coinciden con los determinados por Fortes-Revilla, C. (7), en morteros de cal tras la aplicación de siliconas, y sus mezclas con biocidas, donde el porcentaje de agua repelida es superior al 99,9% en la mayoría de los casos.

4.3.5.2.5. Ángulo de contacto y rugosidad

La presencia de los tratamientos *antigraffiti* sobre las superficies de las probetas en las que se ha evaluado el ángulo de contacto dinámico, incrementa en más del doble el ángulo de avance del material sin impregnar (122,49°, con Protectosil, y 130,77°, con Ormosil, frente a 58,79°) (Tabla IV.3.8.), cuyo valor es muy superior al determinado en otro mortero de cal por Carreti, E. y Dei, L. (17) a través del método estático ($29 \pm 7^\circ$) (las gotas se depositan con una microjeringa de 10 μ l sobre el material y se determina el ángulo de contacto a los 5 segundos). Esta diferencia del ángulo de avance determinado por los distintos métodos (dinámico y estático), podría estar relacionada con la distinta porosidad y/o rugosidad (18) de los materiales.

Los tratamientos *antigraffiti*, recubriendo las probetas de mortero, permiten la obtención de medidas del ángulo de retroceso, que la absorción de agua por parte de este material impidió, superiores a los 60° en el caso de las tratadas con Protectosil y a

70° en las impregnadas con Ormosil. Tanto el ángulo de avance como el de retroceso son de 7° a 8° mayores en el mortero de cal impregnado con Ormosil que en el tratado con Protectosil, lo que indica la mejor protección hidrofóbica proporcionada por el primero de los tratamientos a este sustrato, resultados que están de acuerdo con las determinaciones de absorción de agua a baja presión de los dos tipos de superficie (Tabla IV.3.8.). Los valores de histéresis son muy similares en ambos casos a pesar de la diferente rugosidad de las muestras (Tabla IV.3.8.) (se ha procurado determinar la rugosidad en las zonas más lisas de las superficies de las probetas, sin embargo no siempre ha sido posible dadas las elevadas desviaciones estándar de las medidas obtenidas), que aunque baja en ambos casos, no tanto en la del material sin impregnar dada la elevada dispersión de las medidas, puede tener su efecto. (Johnson, R.E. y Dettre, R.H. (19) observan el efecto de la rugosidad con valores muy bajos (0,1-0,5 μm)).

Tabla IV.3.8.- Ángulo de contacto dinámico de avance (θ_a) y retroceso (θ_r), histéresis (θ_h), (en grados) y rugosidad (R_a , μm) del mortero de cal sin impregnar (M. Cal) e impregnado con los dos antigraffiti, Protectosil (M. Cal – P) y Ormosil (M. Cal – O)

	θ_a (°)	θ_r (°)	θ_h (°)	R_a (μm)
M. Cal	58,79 \pm 4,50	s.d.	s.d.	1,99 \pm 2,36
M. Cal - P	122,49 \pm 8,56	64,15 \pm 4,26	58,34 \pm 4,48	1,68 \pm 1,38
M. Cal - O	130,77 \pm 4,98	71,41 \pm 9,92	59,36 \pm 5,20	0,46 \pm 0,23

s.d. sin determinar

4.3.5.2.6. Análisis comparativo de los diversos métodos de medida de hidro-repelencia

Para evaluar si un tratamiento es adecuado para proteger la superficie de un material, Sharma, R.K. *et al.* (14) consideran que es necesario establecer una correlación entre el grado de absorción de agua a baja presión de la superficie tratada, empleando el método estándar de la pipa o tubo Karsten, y la difusión del vapor de agua.

Para Houvenaghel, G. y Carmeliet, J. (20) sin embargo, el empleo del tubo Karsten debe ser cuidadoso, ya que sólo considera la presión de imbibición y no permite

el movimiento de las gotas que se produce en un episodio de lluvia. Así, una superficie protegida debe promover la formación gotas y su rápida escurrimiento, para acortar el tiempo de contacto de éstas con las superficies, impidiendo la succión capilar. Estos autores relacionan la dinámica de las gotitas observada experimentalmente, con la efectividad de un tratamiento expresado por la reducción del coeficiente capilar, al mismo tiempo consideran que es de gran importancia que la estructura porosa de un material sea compatible con el producto hidrofugante.

La hidro-repelencia de un material poroso se caracteriza generalmente, en términos de ángulo de contacto. Una superficie se considera hidrofóbica, cuando el ángulo de contacto entre la gota y la superficie excede los 90° , se asume en este caso que la gota de agua no es absorbida capilarmente por el material poroso y puede deslizarse por su superficie (20). Sin embargo ángulos de contacto por encima de 90° , que corresponden a la imposibilidad teórica de penetración del agua en la porosidad capilar, están relacionados con elevadas penetraciones (paradójicamente Brugnara, M. *et al.* (21) determinan en una calcarenita muy rugosa y porosa (30-35%), un ángulo de avance en torno a 140° , que debería indicar que la superficie es extremadamente hidrofóbica, y sin embargo observan una importante absorción de agua). Además experimentalmente por el método estático, empleado tradicionalmente para controlar la eficacia de tratamientos poliméricos, es posible determinar más de un único valor del ángulo de contacto (variación con el tiempo) (20).

Estos ángulos estáticos (ángulos de Young) publicados en la literatura, en el campo del Patrimonio Cultural, no son ángulos de equilibrio sino ángulos metaestables (21). El ángulo de contacto inicial es una indicación ambigua de la efectividad de un tratamiento hidro-repelente, a diferencia de su evolución temporal. Así, se obtienen grandes desviaciones en los ángulos de contacto iniciales, debido al acabado más o menos liso de las superficies y a la efectividad local del tratamiento hidrofóbico (reorientación molecular) (20,22). La interpretación por tanto no resulta fácil, porque la porosidad y la heterogeneidad de las superficies de los materiales representan un obstáculo para el análisis (la ecuación de Young define el ángulo de contacto en superficies ideales, suaves y homogéneas) (21).

Experimentalmente Brugnara, M. *et al.* (21) han comprobado, que los ángulos estáticos coinciden con los de avance del ensayo dinámico, en el que se determina además el ángulo de retroceso. No siempre a un alto ángulo de contacto de avance le corresponde un ángulo de retroceso elevado. La heterogeneidad de las superficies incrementa la histéresis (21). Estos autores señalan en materiales pétreos, que el ángulo de avance aumenta inmediatamente con la aplicación de un tratamiento superficial, incluso para muy bajas concentraciones de producto (0,5% w/w), mientras que para incrementar el de retroceso es necesario alcanzar concentraciones del 6% w/w, sólo en este momento la alta energía de la piedra desprotegida desaparece. Consideran por tanto, que el ángulo de avance no permite evaluar si la protección de una superficie es efectiva, únicamente si existe un polímero recubriendo las superficies. Por el contrario las medidas del ángulo de retroceso se correlacionan directamente con las de absorción de agua por capilaridad, que verifican el grado de protección alcanzado por las superficies tratadas.

Tras la aplicación de los dos *antigraffiti* se produce un incremento de la hidrofobicidad de la superficie del mortero de cal, tal y como apunta el aumento del ángulo de retroceso, que no se puede determinar en la muestra sin tratar debido a la absorción de agua que experimenta el material. Alcanza este ángulo un valor de 71,41° en la muestra impregnada con Ormosil, ligeramente inferior en la recubierta con Protectosil, 64,15°, diferencias no muy grandes si se tienen en cuenta los errores experimentales.

Brugnara, M. *et al.* (21) se refieren al ángulo de equilibrio (media aritmética de los cosenos del ángulo de avance y de retroceso), para comparar distintas superficies. El valor teórico de este parámetro en el mortero de cal sin impregnar es de 40,54°, recubierto con Protectosil asciende a 86,85° y con Ormosil a 99,5°. En los polímeros puros (impregnados sobre vidrio), los valores determinados para el Protectosil y Ormosil, son 88,85° y 96,32%, respectivamente (apartado 4.1.1.1.). Teniendo en cuenta que el mejor y real ángulo de contacto de un polímero aplicado sobre un material no debe exceder el valor determinado en el polímero puro, a no ser que se obtenga una “superficie composite” (una mezcla de aire-polímero hidrofóbico, como sucede en las plumas de los pájaros o el Gore-Tex ®, situación poco común, que se puede conseguir

con solo unos pocos tratamientos hidrofugantes depositados en materiales porosos adecuados) (18), existen discrepancias entre el valor del ángulo de equilibrio, del mortero de cal impregnado con Ormosil y del propio polímero, que ponen de manifiesto la importancia de la heterogeneidad de las superficies en las determinaciones del ángulo de contacto, de este tipo de materiales.

Las determinaciones de absorción de agua a través del tubo Karsten también coinciden en señalar al Ormosil como mejor tratamiento hidro-repelente, si bien ambos *antigraffiti* presentan un buen comportamiento.

Los resultados de porosidad y coeficiente de saturación que muestran una correlación directa, señalan que el mayor descenso de la porosidad del mortero de cal, provocado por el Ormosil, disminuye substancialmente la cantidad de agua absorbida.

El ensayo de la gota no permite establecer diferencias de comportamiento entre los dos tratamientos. En ambos casos la cantidad de agua repelida por las superficies es la máxima.

4.3.6. Determinación de la profundidad de penetración de los tratamientos protectores

4.3.6.1. BSE/EDX

Se ha determinado la profundidad de penetración del tratamiento comercial (Protectosil), a través de imágenes *back-scattering*, en las que se muestra la distribución del contenido en F (EDX) en una sección transversal del material. Tras sumergir la muestra 1 minuto en el tratamiento protector, este alcanza una profundidad de penetración máxima de aproximadamente 2 mm y mínima en torno a 1mm. (Figura 4.3.5.).

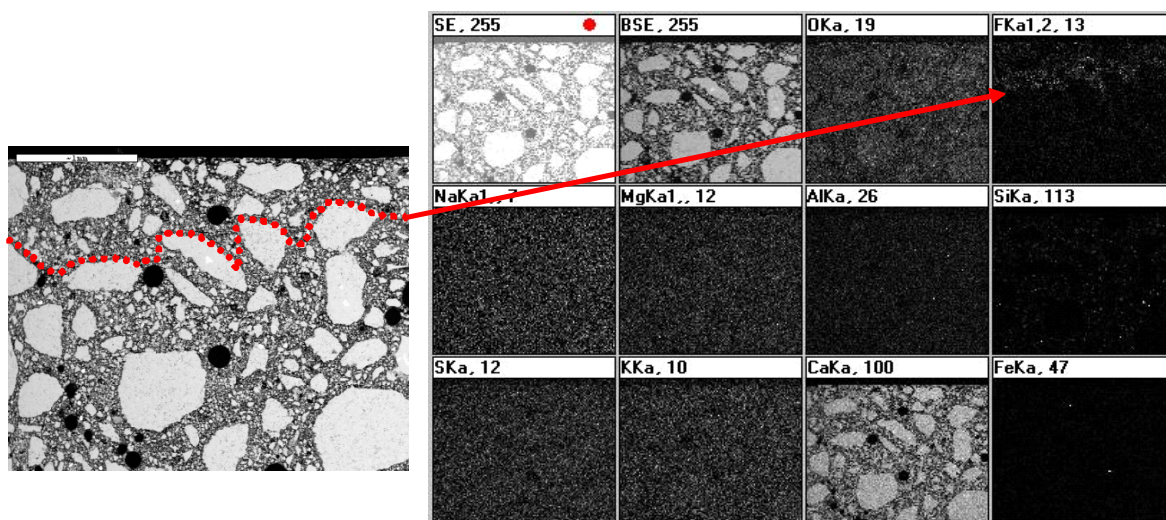


Figura 4.3.5.- Micrografía de una sección transversal del mortero de cal, junto con “mapping” de distintos átomos, incluido el flúor

4.3.6.2. Raman

Ante la imposibilidad de determinar la distribución del Zr del Ormosil (poca concentración) en profundidad, a través de microscopía electrónica de barrido, se ha recurrido a la espectroscopía Raman, en la que a través de un microscopio es posible registrar espectros de la sección de la muestra impregnada, a distintas profundidades. La banda Raman del Ormosil a 2910 cm^{-1} (CH_3), se registra hasta aproximadamente las $1425\text{ }\mu\text{m}$ (Figura 4.3.6.), profundidad de penetración dentro del rango en el que se distribuye el Protectosil, previamente determinado. No ha sido posible comparar los resultados de penetración este último tratamiento por ambas técnicas, porque no se detecta su presencia en los espectros Raman.

4.3.7. Estudio de la interacción del sustrato en polvo con los tratamientos

4.3.7.1. FTIR

La posible interacción de los *antigraffiti* con el mortero de cal ha sido analizada a través de posibles modificaciones en los espectros infrarrojos de las respectivas mezclas (Figura 4.3.7). Y es que los grupos hidroxilo de la superficie del mortero de cal

están disponibles para que la cadena polimérica Si-O-Si- del Protectosil y Ormosil se puedan unir al sustrato.

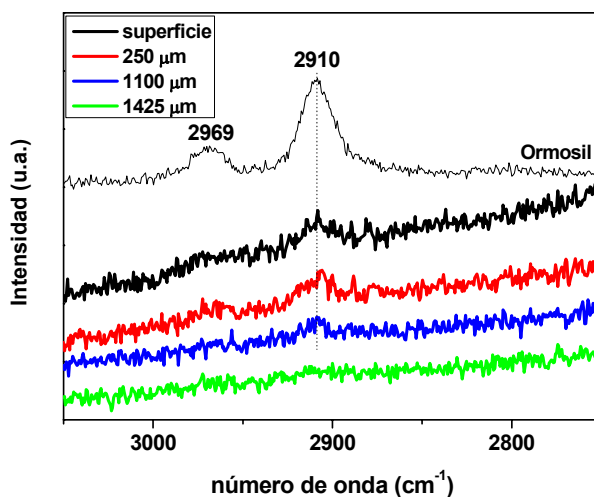


Figura 4.3.6.- Espectros Raman del mortero de cal impregnado con Ormosil, en la superficie del sustrato y en profundidad

Sólo en el espectro infrarrojo de la muestra impregnada con Ormosil concentrado (al 75%) se distingue claramente la presencia del tratamiento protector. Pequeñas inflexiones entre 1242 y 1124 cm^{-1} en el de las mezclas mortero y Protectosil al 5 y 75%, revelan que éste, si se encuentra recubriendo las partículas del material. En ninguno de los casos se observa la aparición de nuevas bandas de vibración o un desplazamiento significativo de las características del sustrato y de los tratamientos, que sugieran la existencia de interacción química entre ambos.

4.3.7.2. Análisis termogravimétrico y de flujo de calor

Las curvas TG, DTG y de flujo de calor de los morteros de cal sin impregnar e impregnados con los dos *antigraffiti* en distintas proporciones, se muestran en la Figura 4.3.8.

El análisis termogravimétrico (TG) de las distintas muestras, revela una primera pequeña pérdida de masa en torno a 400°C, asociada al agua enlazada (en la impregnada con Protectosil al 75% es algo superior y se adelanta a los 257°C). Una segunda señal más intensa, que se inicia aproximadamente a partir de los 600°C, corresponde al

desprendimiento de CO_2 de la calcita (23), con un máximo (DTG) a los 776°C desplazado a los 766°C en la impregnada con Protectosil al 75%, si bien el intervalo de descomposición es el mismo que el del material sin tratar (Figura 4.3.8. y Tabla IV.3.9.).

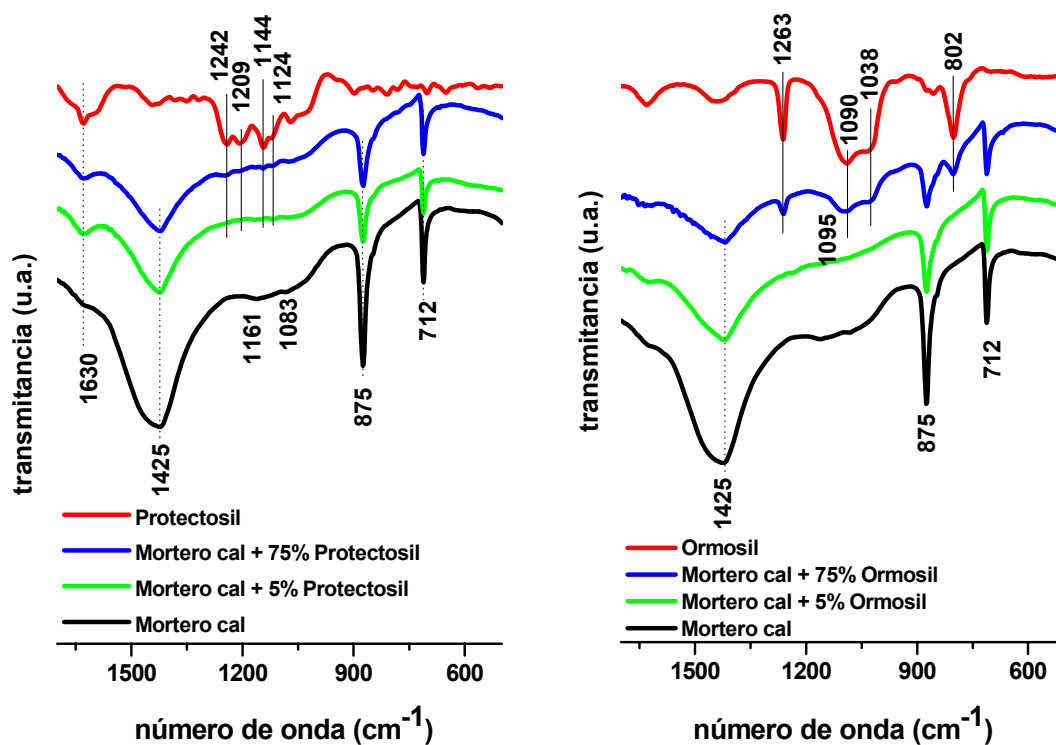


Figura 4.3.7.- Espectros infrarrojos del mortero de cal impregnado con distintos grados de dilución (5 y 75%) de los antigraffiti, Protectosil (izquierda) y Ormosil (derecha) junto con los del substrato y tratamientos, a modo de referencia

En la mayor parte de las muestras, alrededor del 90% de la pérdida de masa se produce entre los 600 y 1025°C . El mortero tratado con Protectosil al 75% pierde más del doble que el no impregnado entre los 200 y 400°C , producto de la descomposición del tratamiento protector (grupos alquílicos fluorados) (Tabla IV.3.9.).

La principal modificación de la curva de flujo de calor del mortero de cal es inducida por el Protectosil al 75%, que provoca un pequeño adelantamiento de la señal endotérmica de 780°C a 771°C (Figura 4.3.8.).

En la muestra tratada con Ormosil en mayor concentración, se detecta una inflexión endotérmica a 429°C, posiblemente relacionada con la deshidroxilación de una pequeña fracción de portlandita (**23**), presente en la muestra analizada.

A partir de los porcentajes de pérdida de masa de las muestras impregnadas, es posible determinar la cantidad de *antigraffiti* depositada sobre las partículas de mortero de cal. Cuando se aplica el Protectosil más diluido (5%) sólo un 0,6% del producto impregna el material, mientras que el porcentaje asciende, 4,7%, cuando mayor es el grado de concentración del tratamiento (75%). En el caso de las muestras impregnadas con Ormosil, las pérdidas de masa total que experimentan, son inferiores a las del material sin tratar, producto de la naturaleza heterogénea del mortero, por lo que no ha sido posible realizar el análisis análogo.

Tabla IV.3.9.- Porcentajes de pérdida de masa del mortero de cal, antes (M. Cal) y después de ser impregnado con los dos tratamientos antigraffiti, Protectosil y Ormosil (5 y 75% en volumen de los tratamientos, en sus respectivos disolventes)

°C		M. Cal	5% P	75% P	Protectosil	5% O	75% O	Ormosil
25-100	H ₂ O	0	0	0	3,66	0,04	0	0,71
100-200	OH	0	0	0	4,32	0,08	0	2,05
200-400	OH	2,20	2,76	5,50	66,75	0,85	1,60	9,42
400-600	OH (Ca(OH) ₂)	0,78	1,15	1,83	20,49	2,09	1,95	40,14
600-1047	CO ₂	41,62	41,02	39,69	0,43	39,10	40,67	0,48
Total		44,60	44,93	47,01	95,65	42,16	44,22	52,8

4.3.7.3. BET

El conocimiento de los efectos de la aplicación de los tratamientos protectores en términos de superficie específica y distribución de tamaño de poro es importante, porque una gran cantidad de fenómenos de degradación están directamente relacionados con estos parámetros.

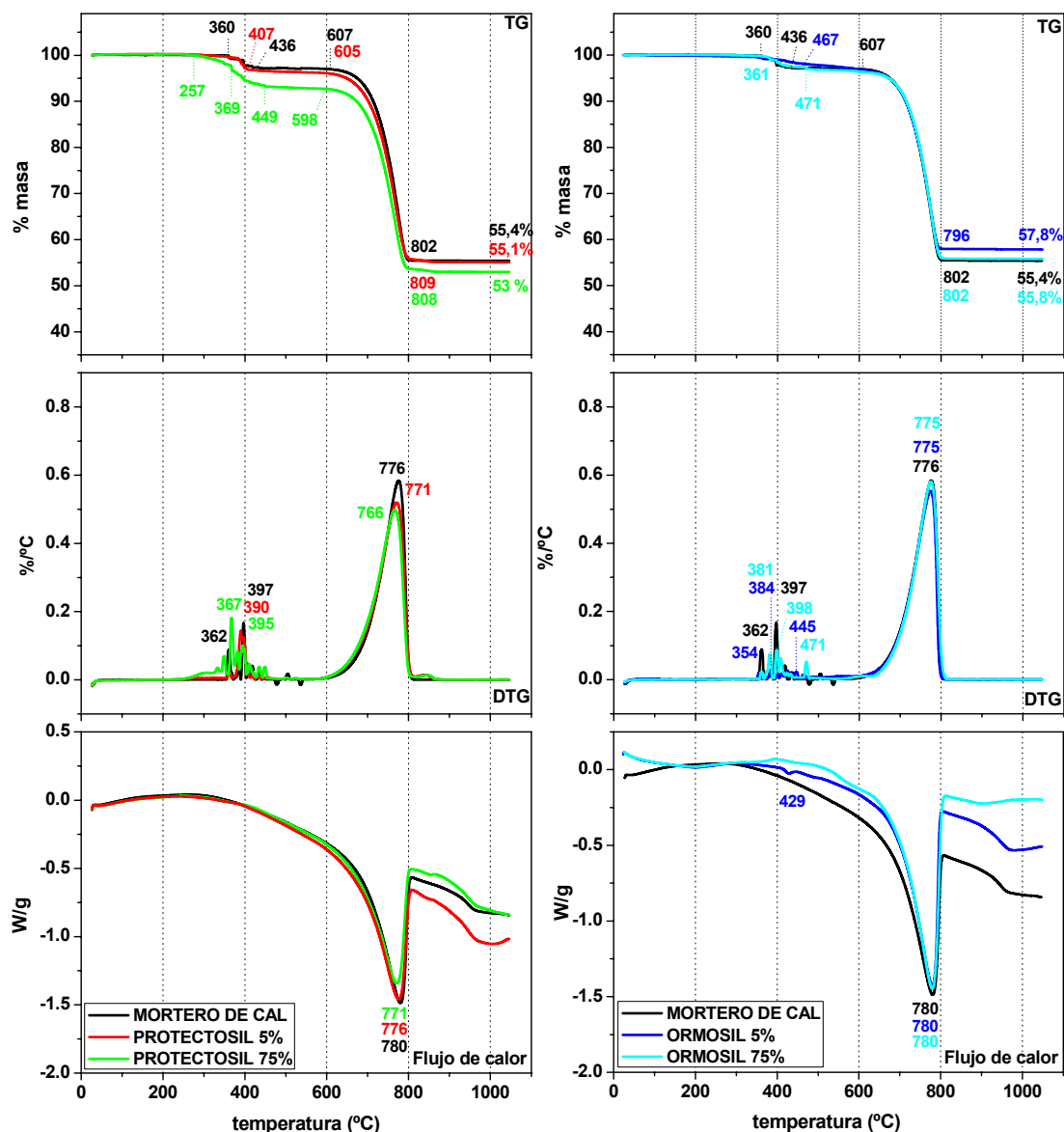


Figura 4.3.8.- Curvas, de arriba a abajo, TG, DTG y DSC del mortero de cal sin impregnar, e impregnado con distintos porcentajes de los dos tratamientos antigraffiti (5% y 75% de antigraffiti disueltos en sus respectivos disolventes), Protectosil (izquierda) y Ormosil (derecha)

Las determinaciones de la superficie específica de las muestras impregnadas con distintas concentraciones de los dos *antigraffiti*, se recogen en la Figura 4.3.9. El área BET del material de referencia (sin tratar), $3,28 \text{ m}^2/\text{g}$, disminuye más de la mitad con la aplicación del *antigraffiti* fluorado más diluido ($1,04 \text{ m}^2/\text{g}$), mientras que con el resto de tratamientos, los descensos son muy superiores y similares entre sí ($0,37$, $0,46$ y $0,51 \text{ m}^2/\text{g}$ en las recubiertas con el Protectosil poco diluido, con el Ormosil menos y más

concentrado, respectivamente; valores que están en el límite del error experimental de la técnica).

Las distintas distribuciones porosimétricas por debajo de los 200 nm, representadas en la Figura 4.3.10, revelan la importante reducción de la porosidad de las muestras. De los tratamientos diluidos (5%), el Protectosil provoca el menor de los descensos de porosidad y el Ormosil conserva la distribución porosimétrica bimodal del mortero de cal. El producto fluorado más concentrado (75%) rellena casi por completo la familia de poros de diámetro superior a los 4 nm (Figura 4.3.10.), mientras que la distribución porosimétrica de la muestra impregnada con el mayor porcentaje de Ormosil es algo errática (Figura 4.3.10.), lo que podría indicar que el exceso de tratamiento sobre las partículas del mortero produce nuevas superficies.

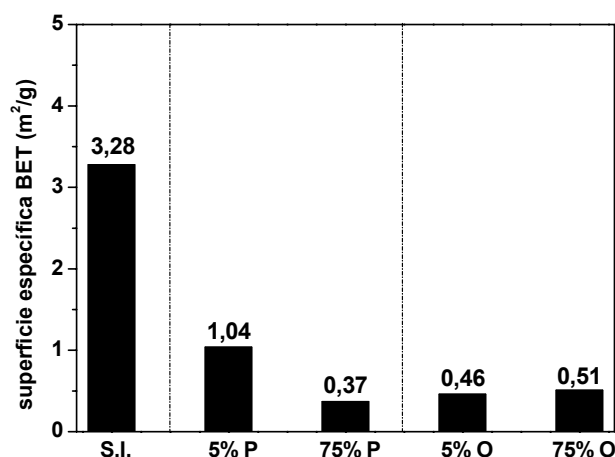


Figura 4.3.9.- Superficie específica BET (m²/g) del mortero de cal sin impregnar (S.I.) y después de ser tratado con distintos porcentajes (5 y 75%) de los tratamientos antigraffiti (P = Protectosil y O = Ormosil)

Carreti, E. y Dei, L. (17) determinan las superficies específicas de morteros de cal aérea tras su impregnación con diversos tratamientos acrílicos, no observando en la mayor parte de los casos, variaciones significativas. Únicamente tras la aplicación de una segunda capa de uno de ellos, se produce un aumento del área específica, producto de la oclusión de los poros de mayor tamaño con la formación de un mayor número de pequeños, que crean una superficie más activa para la adsorción de N₂, a diferencia de lo observado en las muestras de este estudio, en el que en todos los casos se ha registrado un descenso del valor inicial. El relleno de los poros puede ser un factor

crítico, como resultado de las posibles modificaciones de volumen de los tratamientos por efecto del envejecimiento (17).

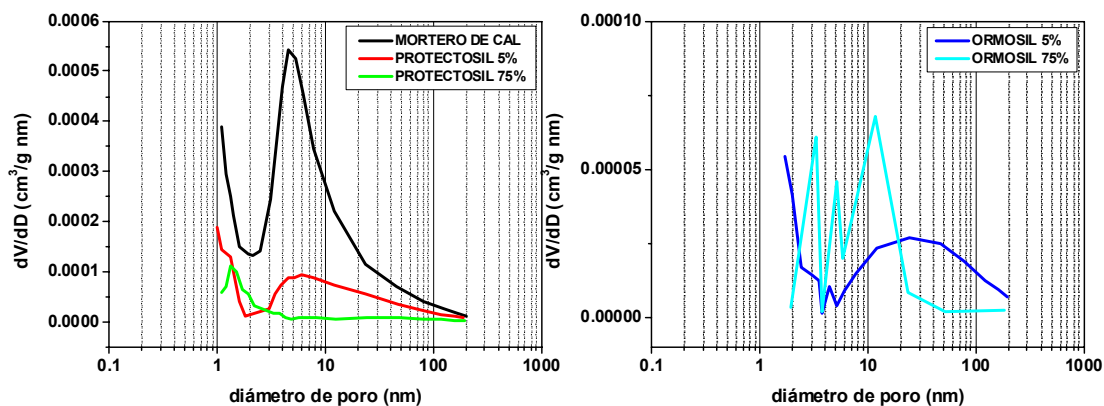


Figura 4.3.10.- Distribución de tamaños de poros del mortero de cal antes y después de ser impregnado con distintas proporciones de los tratamientos antigraffiti

4.3.7.4. RMN

El estudio de la posible interacción del mortero con los tratamientos también se ha llevado a cabo a través de RMN.

En el espectro ^{29}Si RMN del mortero de cal no se observa ninguna señal, ni siquiera la del cuarzo, al igual que sucede cuando el sustrato se impregna con Protectosil al 75%, donde tampoco se distingue la presencia del tratamiento (Figura 4.3.11.). En relación a los espectros de las mezclas de mortero de cal con Ormosil (Figura 4.3.11.), se registra la resonancia más intensa del tratamiento a -21 ppm (Ormosil al 5%) y -22,3 ppm (Ormosil al 75%), correspondiente a las unidades D^2 ($\text{R}_2'\text{Si}(\text{OSi})_2$) de las largas cadenas de PDMS (principales átomos de Si del esqueleto del PDMS unidos a sólo dos átomos de C). Cuando la concentración de este producto es mayor también se distingue un pico a -13,5 ppm, asignado a estructuras D^1 ($\text{R}_2'\text{Si}(\text{OSi})\text{OR}$). La ausencia de desplazamiento de la principal resonancia del sustrato en el espectro de la mezcla con el Ormosil más concentrado (al 75%) (cuando se aplica diluido la intensidad de la señal es mínima) no permite inferir la existencia de algún tipo de interacción entre química entre ambos.

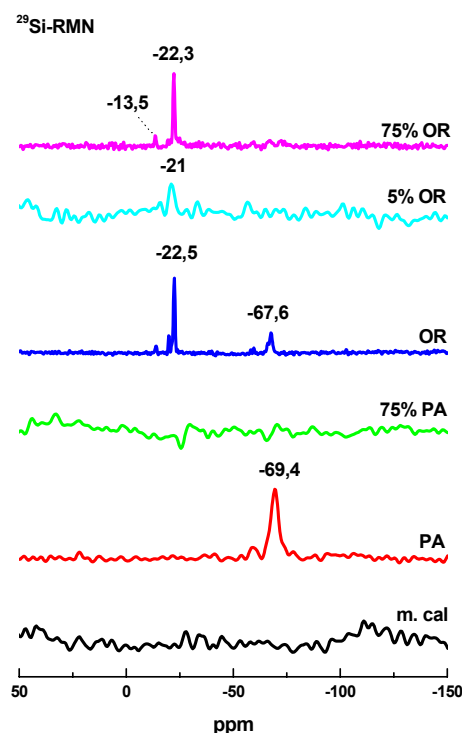


Figura 4.3.11.- Espectros ^{29}Si RMN, de abajo a arriba, del mortero de cal, del Protectosil, del mortero de cal + Protectosil (75%), del Ormosil, del mortero de cal + Ormosil (5%) y del mortero de cal + Ormosil (75%)

Tampoco las señales de los núcleos de ^{19}F del Protectosil, se modifican al mezclarse con el mortero (Figura 4.3.12.).

Sólo en el espectro ^{13}C del mortero impregnado con Ormosil al 75% se distingue además de la resonancia a 168 ppm, característica de la calcita, la más intensa del tratamiento, ligeramente desplazada (de 0,8 a 1,2 ppm, SiCH_3) y ensanchada producto de la heterogeneidad de la muestra y de la radiación magnética que la atraviesa y no de la existencia de una posible interacción química.

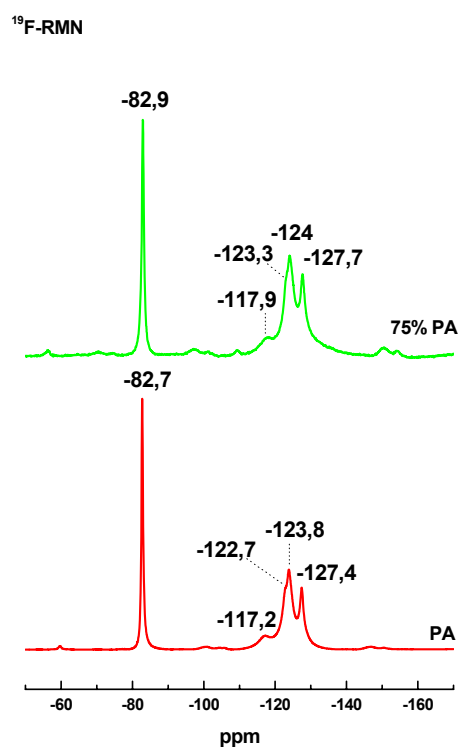


Figura 4.3.12.-Espectros ^{19}F RMN del Protectosil (abajo) y del mortero de cal impregnado con este mismo tratamiento (arriba)

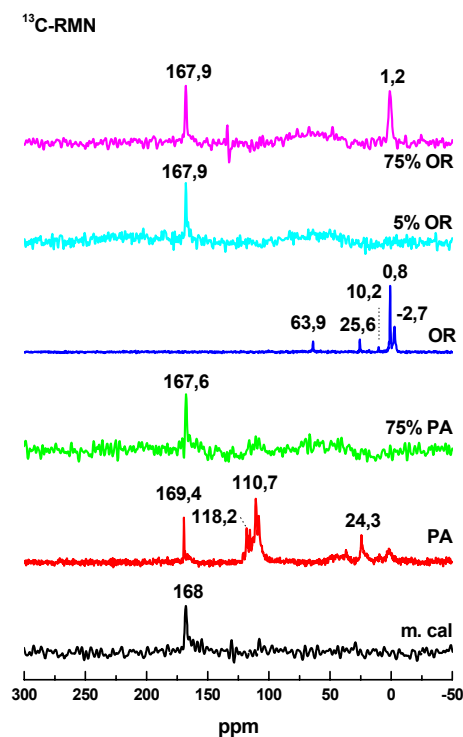


Figura 4.3.13.- Espectros ^{13}C RMN, de abajo a arriba, del mortero de cal, del Protectosil, del mortero de cal + Protectosil (75%), del Ormosil, del mortero de cal + Ormosil (5%) y del mortero de cal + Ormosil (75%)

El espectro ^1H RMN del mortero de cal muestra tres señales a 4,8, 1,2 y -3 ppm, atribuidas respectivamente, a los protones del agua estructural (**24**), a los de los grupos OH de la portlandita (**24**) y a los del agua adsorbida (**25**) (Figura 4.3.14.). Tras la impregnación del material con el *antigraffiti* fluorado aparecen representadas las mismas resonancias, si bien el contenido de agua estructural y el de los grupos silanoles (hombro a campo más bajo que la resonancia a 4,8 ppm (**26**)) disminuye y la señal de los grupos OH es más diferenciada. El pico a 1,4 ppm, relacionado con una mayor cristalinidad, se asocia a los grupos OH de la portlandita, producto de la hidratación del cemento contenido en pequeña proporción en el mortero comercial (apartado 4.3.4.1.).

La incorporación de Ormosil al mortero provoca cambios substanciales en la forma de su espectro (Figura 4.3.14.). Cuando se aplica diluido se detecta un desplazamiento y ensanchamiento de la señal de los grupos CH_3 del Ormosil poco significativo, además disminuye el contenido de agua estructural, como ya sucediera con la aplicación del Protectosil, indicando cierto grado de recubrimiento de las partículas del mortero, que se acentúa con la aplicación de Ormosil al 75%. En el espectro de esta última muestra se detectan fundamentalmente las resonancias características del propio tratamiento, si bien la contribución del sustrato también se manifiesta por el hombro entre 2 y 0,8 ppm. La señal más intensa del Ormosil también aparece en esta ocasión claramente desplazada y ensanchada, como se ha observado previamente en la pasta de cemento, y en los espectros ^{13}C del mortero de cal. Estos cambios, como se ha señalado con anterioridad, están relacionados con la no homogeneidad de la radiación magnética en muestras heterogéneas, que se manifiesta en los espectros por un suavizado de los flancos de las resonancias.

4.3.8. Evaluación de la protección *antigraffiti*

4.3.8.1. Coordenadas cromáticas

En una primera evaluación visual de las probetas de mortero de cal, tras la limpieza de las sucesivas pintadas realizadas, se observa como tras el primero de los ciclos, se elimina la mayor parte de la pintura en ambos tipos de superficie (protegidas con Protectosil y con Ormosil), aunque su presencia es evidente (Figura 4.3.15.). De

acuerdo con la escala cualitativa propuesta por Segalini, S. *et al.* (27) (de 0, no se elimina la pintura, a 4, limpieza total), el grado de limpieza alcanzado se situaría en un nivel intermedio entre 2-3 (casi toda o toda la pintura es eliminada, aunque son visibles anillos), dependiendo del área de la probeta considerada.

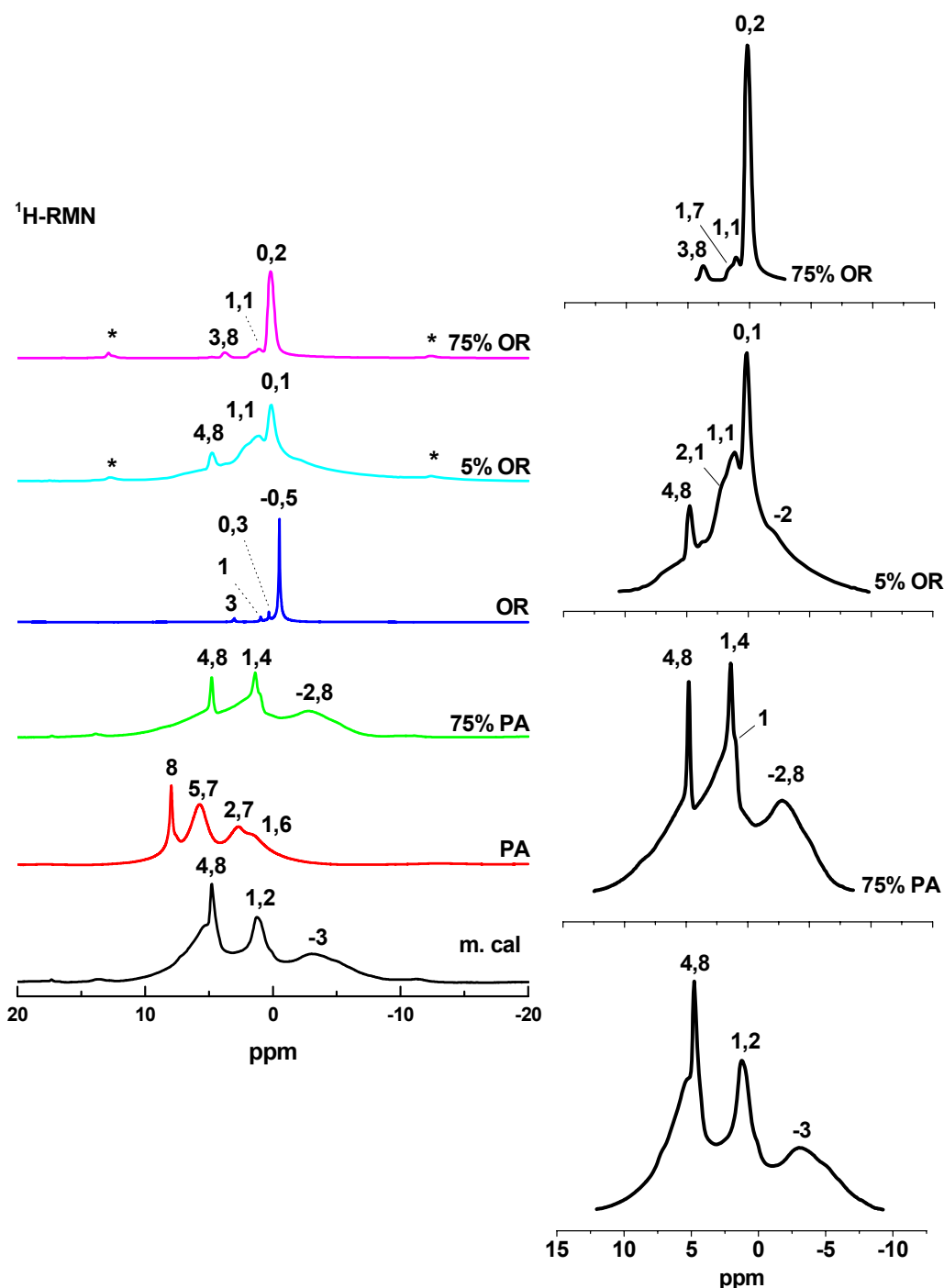


Figura 4.3.14.- Izquierda; espectros ^1H RMN, de abajo a arriba, del mortero de cal, del Protectosil, del mortero de cal + Protectosil (75%), del Ormosil, del mortero de cal + Ormosil (5%) y del mortero de cal + Ormosil (75%). Derecha; señales de resonancia entre -12 y 15 ppm del mortero de cal sin impregnar e impregnado (*= bandas de rotación)

A partir del segundo ciclo, la limpieza es poco eficaz en ambos casos, al ser más evidentes los restos de pintura, fenómeno que se acrecienta tras el tercer y cuarto episodio, fundamentalmente porque la eliminación de las pinturas arrastra la capa superior del mortero en la que se localizan los tratamientos protectores, dejando al descubierto el interior más poroso, en el que los esmaltes quedan más fácilmente retenidos (Figura 4.3.15.).

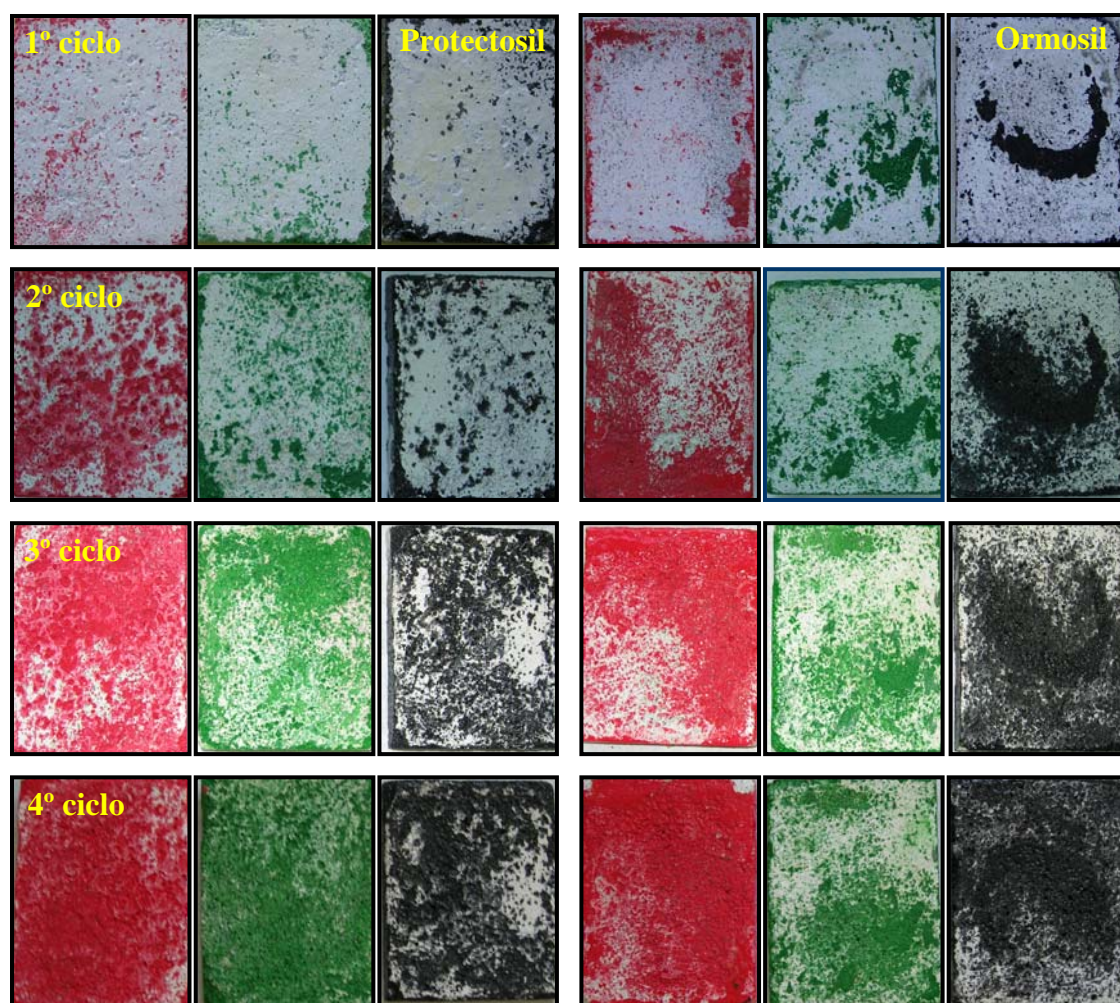


Figura 4.3.15.- Imágenes de las probetas de mortero de cal tratadas con Protectosil (izquierda) y con Ormosil (derecha) tras efectuar los sucesivos ciclos de limpieza de los tres esmaltes sintéticos, rojo, verde y negro

Tabla IV.3.10.- Variación de los principales parámetros cromáticos determinados en las superficies de los morteros de cal, impregnados con Protectosil (P) y Ormosil (O), tras efectuar 4 ciclos de pintada-limpieza, de tres esmaltes sintéticos: rojo, verde y negro

M. CAL	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	Δh	ΔIB	ΔIA	ΔE^*
1ºRojo-P	-2,85 $\pm 0,80$	2,58 $\pm 0,65$	1,62 $\pm 0,69$	2,42 $\pm 0,53$	-27,02 $\pm 8,32$	-12,10 $\pm 3,93$	2,92 $\pm 1,15$	4,24 $\pm 0,84$
2ºRojo-P	-15,76 $\pm 5,21$	13,16 $\pm 2,90$	4,63 $\pm 1,03$	12,39 $\pm 2,88$	-55,69 $\pm 4,22$	-39,06 $\pm 7,75$	10,18 $\pm 2,76$	21,09 $\pm 5,85$
3ºRojo-P	-34,68 $\pm 8,94$	29,60 $\pm 7,95$	9,63 $\pm 4,29$	29,35 $\pm 8,99$	-63,23 $\pm 1,72$	-59,31 $\pm 10,01$	25,96 $\pm 12,25$	46,63 $\pm 12,57$
4ºRojo-P	-31,35 $\pm 8,89$	28,30 $\pm 8,52$	9,50 $\pm 5,41$	28,11 $\pm 9,99$	-62,78 $\pm 2,61$	-58,00 $\pm 10,89$	24,35 $\pm 14,44$	43,34 $\pm 13,21$
1ºRojo-O	-3,76 $\pm 0,64$	3,77 $\pm 0,71$	1,29 $\pm 0,35$	2,85 $\pm 0,72$	-38,49 $\pm 2,89$	-13,45 $\pm 2,19$	2,97 $\pm 0,92$	5,49 $\pm 0,94$
2ºRojo-O	-24,15 $\pm 17,92$	19,60 $\pm 15,40$	7,73 $\pm 7,16$	19,52 $\pm 16,93$	-55,96 $\pm 4,12$	-45,96 $\pm 20,69$	19,72 $\pm 20,53$	32,08 $\pm 24,64$
3ºRojo-O	-27,03 $\pm 7,09$	21,98 $\pm 5,97$	7,69 $\pm 2,32$	21,60 $\pm 6,38$	-59,91 $\pm 1,46$	-54,17 $\pm 9,05$	18,95 $\pm 6,55$	35,68 $\pm 9,52$
4ºRojo-O	-38,12 $\pm 8,23$	33,59 $\pm 8,27$	13,42 $\pm 4,60$	34,55 $\pm 9,44$	-60,15 $\pm 0,97$	-65,75 $\pm 7,21$	35,03 $\pm 13,00$	52,57 $\pm 12,41$
1ºVerde-P	-1,00 $\pm 0,73$	-1,90 $\pm 0,55$	4,59 $\pm 0,64$	4,78 $\pm 0,66$	16,38 $\pm 3,91$	-21,87 $\pm 2,70$	7,34 $\pm 1,00$	5,12 $\pm 0,69$
2ºVerde-P	-14,21 $\pm 3,71$	-8,15 $\pm 2,91$	6,89 $\pm 0,95$	9,75 $\pm 2,43$	41,51 $\pm 8,98$	-44,01 $\pm 5,79$	13,18 $\pm 2,20$	17,82 $\pm 4,55$
3ºVerde-P	-26,43 $\pm 7,94$	-14,19 $\pm 3,85$	11,26 $\pm 2,05$	16,98 $\pm 4,09$	47,76 $\pm 4,48$	-60,53 $\pm 6,24$	24,15 $\pm 5,88$	32,10 $\pm 8,76$
4ºVerde-P	-34,41 $\pm 7,10$	-20,18 $\pm 3,58$	12,49 $\pm 3,21$	22,24 $\pm 4,79$	56,20 $\pm 0,90$	-63,51 $\pm 4,92$	29,50 $\pm 9,31$	41,81 $\pm 8,52$
1ºVerde-O	-6,10 $\pm 0,75$	-3,11 $\pm 0,28$	3,76 $\pm 0,74$	4,35 $\pm 0,62$	27,22 $\pm 3,79$	-25,18 $\pm 3,78$	6,67 $\pm 1,31$	7,83 $\pm 0,89$
2ºVerde-O	-6,84 $\pm 2,92$	-4,37 $\pm 0,60$	4,88 $\pm 0,94$	5,90 $\pm 1,10$	31,62 $\pm 1,43$	-30,23 $\pm 4,02$	8,55 $\pm 1,38$	9,64 $\pm 2,20$
3ºVerde-O	-15,33 $\pm 5,18$	-8,85 $\pm 2,96$	8,73 $\pm 1,81$	11,60 $\pm 3,14$	39,41 $\pm 6,12$	-49,98 $\pm 9,08$	16,63 $\pm 4,09$	19,77 $\pm 6,11$
4ºVerde-O	-20,00 $\pm 4,37$	-13,59 $\pm 2,19$	11,36 $\pm 2,04$	16,65 $\pm 2,46$	46,86 $\pm 4,81$	-60,21 $\pm 4,16$	22,07 $\pm 2,55$	26,95 $\pm 3,12$
1ºNegro-P	-2,83 $\pm 2,22$	-0,70 $\pm 0,48$	5,72 $\pm 2,79$	5,73 $\pm 2,79$	7,35 $\pm 2,77$	-28,79 $\pm 8,92$	9,16 $\pm 4,16$	7,00 $\pm 1,16$
2ºNegro-P	-13,14 $\pm 9,39$	-0,44 $\pm 0,46$	2,59 $\pm 1,87$	2,60 $\pm 1,89$	5,44 $\pm 3,96$	-29,08 $\pm 4,62$	5,21 $\pm 2,15$	14,19 $\pm 7,69$
3ºNegro-P	-38,55 $\pm 25,20$	-0,38 $\pm 0,74$	1,82 $\pm 3,69$	1,84 $\pm 3,69$	2,10 $\pm 10,19$	-40,87 $\pm 13,51$	5,22 $\pm 3,99$	38,89 $\pm 24,61$
4ºNegro-P	-33,58 $\pm 24,55$	-0,49 $\pm 0,44$	0,26 $\pm 3,07$	0,27 $\pm 3,09$	5,51 $\pm 7,11$	-39,75 $\pm 11,53$	1,81 $\pm 4,42$	33,84 $\pm 24,22$
1ºNegro-O	-28,09 $\pm 30,67$	0,02 $\pm 0,08$	-0,66 $\pm 1,70$	-0,64 $\pm 1,66$	-8,89 $\pm 16,01$	-29,51 $\pm 20,79$	-0,28 $\pm 2,40$	28,12 $\pm 30,69$
2ºNegro-O	-14,60 $\pm 11,14$	-0,33 $\pm 0,12$	3,02 $\pm 0,57$	3,02 $\pm 0,57$	5,03 $\pm 1,16$	-31,44 $\pm 9,19$	6,44 $\pm 0,50$	15,09 $\pm 10,80$
3ºNegro-O	-37,22 $\pm 20,03$	-0,26 $\pm 0,30$	-0,65 $\pm 1,10$	-0,64 $\pm 1,08$	2,02 $\pm 10,31$	-40,48 $\pm 10,75$	0,89 $\pm 1,27$	37,23 $\pm 20,04$
4ºNegro-O	-39,24 $\pm 13,15$	-0,16 $\pm 0,04$	-1,88 $\pm 0,16$	-1,89 $\pm 0,16$	1,22 $\pm 2,26$	-40,63 $\pm 8,73$	-1,94 $\pm 0,61$	39,29 $\pm 13,14$

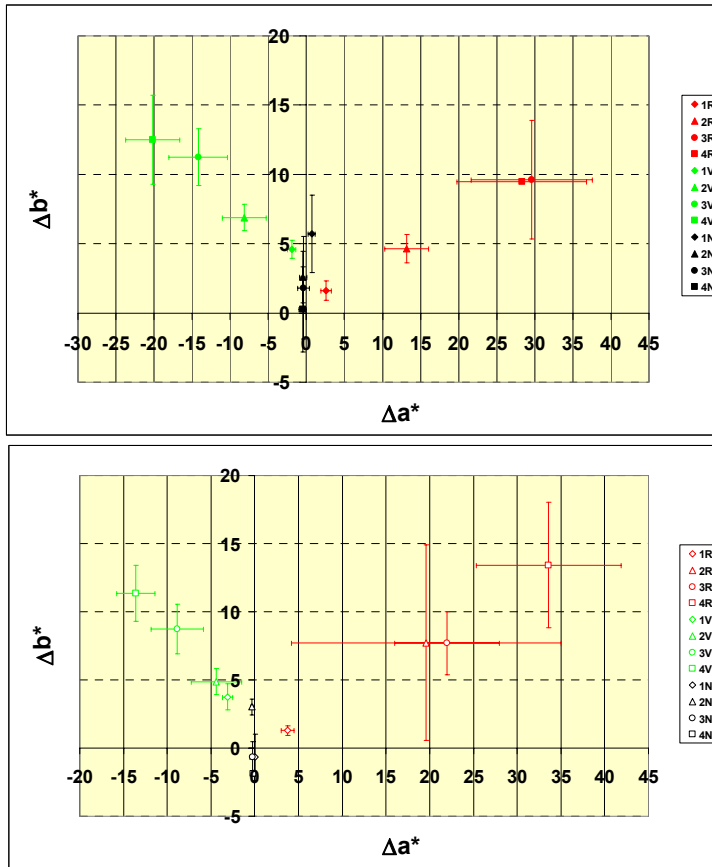
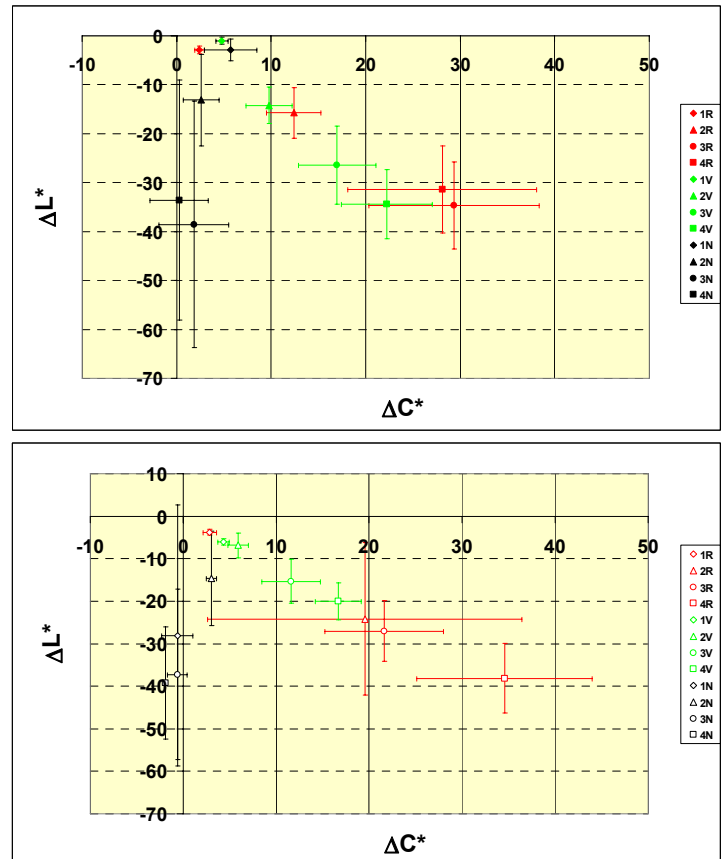


Figura 4.3.16.- Variaciones de las coordenadas cromáticas a^* y b^* del mortero de cal tratado con Protectosil (puntos rellenos, arriba) y con Ormosil (puntos vacíos, abajo), tras cada uno de los ciclos de limpieza (1-4) de los esmaltes rojo, verde y negro. El origen de coordenadas representa la muestra sin tratar

Figura 4.3.17.- Variaciones de cromaticidad ($C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$), y luminosidad (L^*) del mortero de cal tratado con Protectosil (puntos rellenos, arriba) y con Ormosil (puntos vacíos, abajo), tras cada uno de los ciclos de limpieza (1-4) de los esmaltes rojo, verde y negro. El origen de coordenadas representa la muestra sin tratar



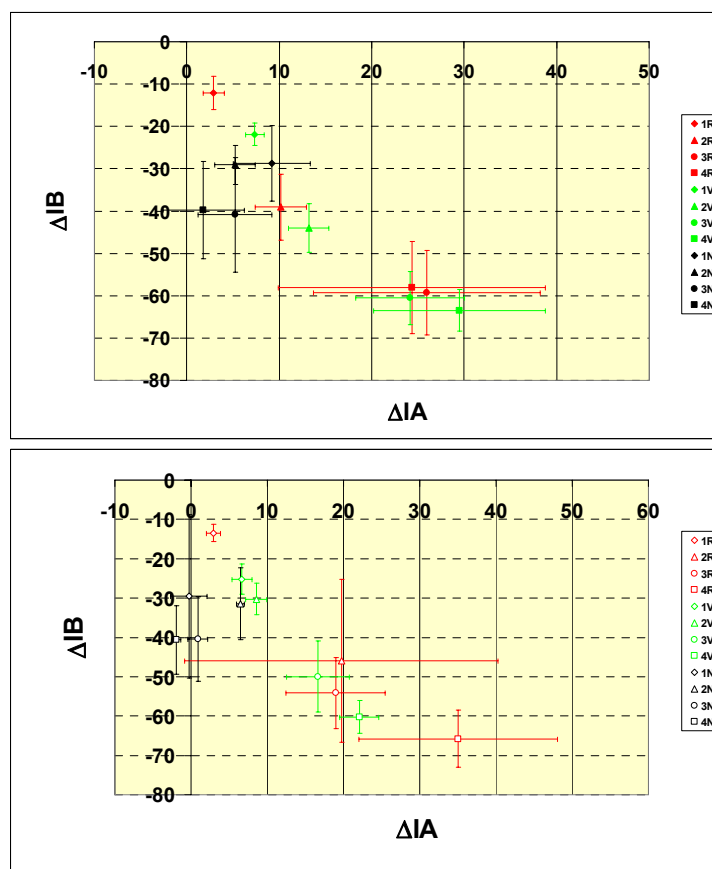


Figura 4.3.18.- Variaciones de los índices de amarillo (IA) y blanco (IB) del mortero de cal tratado con Protectosil (puntos rellenos, arriba) y con Ormosil (puntos vacíos, abajo), tras cada uno de los ciclos de limpieza (1-4) de los esmaltes rojo, verde y negro. El origen de coordenadas representa la muestra sin tratar

Las determinaciones de los parámetros cromáticos revelan que los sucesivos ciclos de limpieza oscurecen las superficies de los morteros (descenso de L^* y del índice de blanco), e incrementan su tonalidad amarilla (aumenta la coordenada b^* y el índice de amarillo) (Tabla IV.3.10. y Figuras 4.3.16., 4.3.17. y 4.3.18.). La coordenada a^* (eje rojo-verde) varía en función del color del esmalte empleado. Así, tiende a valores más positivos en las probetas pintadas de rojo, hacia más negativos en las pintadas de verde, y apenas fluctúa en torno a 0, en las recubiertas de esmalte negro.

Tras el primer ciclo, las variaciones de color son algo mayores en las probetas de mortero de cal tratadas con Ormosil (en las probetas pintadas de negro las diferencias son más acentuadas) (Tabla IV.3.10. y Figura 4.3.19.), que también experimentan una

mayor pérdida de luminosidad, y que en cambio se amarillean menos que las impregnadas con Protectosil (Tabla IV.3.10. y Figuras 4.3.16. y 4.3.17.). En ambos tipos de sustratos, la limpieza de la pintura roja provoca menos cambios, seguida de la verde y la negra (Tabla IV.3.10. y Figura 4.3.19.).

El segundo episodio incrementa la presencia de pintura en las superficies (Figura 4.3.15.), experimentando las variaciones totales de color un abrupto ascenso (valores de ΔE^* entre 10 y 32 unidades) (Tabla IV.3.10. y Figura 4.3.19.), superior en las recubiertas de Ormosil, al acrecentarse el oscurecimiento y el “amarilleamiento” (esto último no sucede únicamente al eliminar el esmalte negro en la protegida con Protectosil).

Las variaciones de color total aumentan considerablemente en el tercer ciclo (la mayor parte de las probetas están recubiertas de pintura), siendo más graduales los cambios registrados en el 4º (Tabla IV.3.10 y Figura 4.3.19.), porque tras el tercer episodio de limpieza poca superficie permanece ya sin pintura (Figura 4.3.15.).

La variación global de color, cuya evolución es paralela a la de la luminosidad y a la del índice de blanco, es en líneas generales, superior en las probetas tratadas con Ormosil (Tabla IV.3.10. y Figura 4.3.19.).

Tras completarse los cuatro ciclos se podría establecer que la pintura roja es la que provoca las mayores variaciones cromáticas en ambos tipos de superficies, seguida de la verde y negra, por este orden, en las tratadas con Protectosil, y por la negra y verde en las recubiertas de Ormosil (Tabla IV.3.10. y Figura 4.3.19.). Si bien el análisis sobre que pintura se elimina más fácilmente y sobre que superficie debe ser cuidadoso, porque la naturaleza poco resistente del mortero de cal favorece la pérdida del material más superficial (y menos poroso producto del acabado de las probetas), impregnado con los *antigraffiti*, condicionando el grado de limpieza en los sucesivos episodios. Así queda patente no sólo por un aumento sustancial de ΔE^* , sino también por las elevadas desviaciones estándar de este parámetro, especialmente a partir del segundo ciclo.

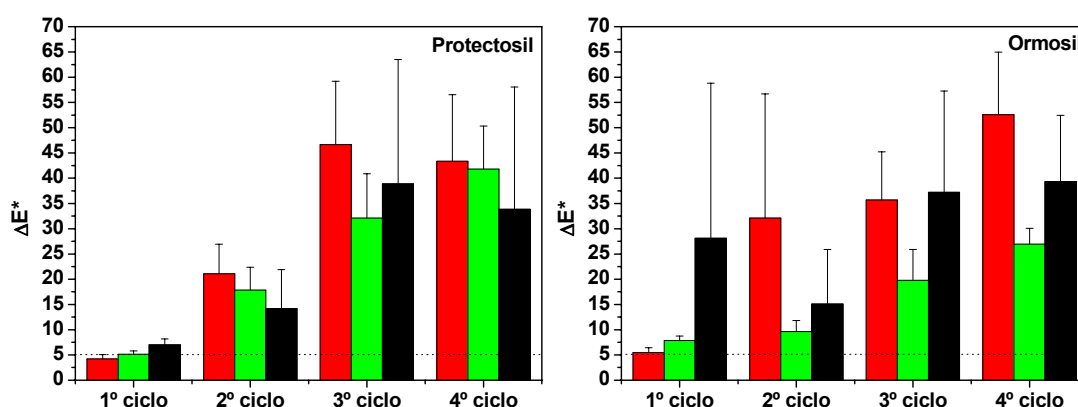


Figura 4.3.19.- Variación de color total ($\Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$) de las probetas de mortero de cal protegidas con Protectosil (izquierda) y Ormosil (derecha) tras efectuar la limpieza de las pintadas realizadas (hasta cuatro ciclos) con tres esmaltes sintéticos en spray, rojo, verde y negro (mismo color representado por las barras)

4.3.8.2. Ángulo de contacto dinámico

Las determinaciones de los ángulos de contacto en muestras prismáticas de morteros de cal protegidos con los dos tipos de tratamiento *antigraffiti*, tras pintar las superficies con los tres esmaltes sintéticos y después de efectuar su limpieza, señalan que la presencia de pinturas recubriendo las probetas, disminuye el ángulo de avance, el de retroceso y la histéresis, siendo los valores similares independientemente del producto *antigraffiti* aplicado (excepto en el caso de la pintura verde sobre el mortero impregnado con Protectosil, en que los dos ángulos se incrementan de forma anómala) (Tabla IV.3.11. y Figura 4.3.20.).

Tras la eliminación de las pinturas en las probetas recubiertas de Protectosil, el valor del ángulo de avance se recupera (Figura 4.3.20.) (nuevamente la excepción es la probeta en la que se limpió el esmalte verde cuya medida del ángulo de avance es inferior a la de la muestra protegida antes de ser pintada), no así el de retroceso, que es ligeramente inferior al determinado en las probetas pintadas, lo que provoca la pérdida de hidro-repelencia de las superficies tras efectuar un único ciclo de pintada-limpieza (en esta ocasión el de retroceso determinado en la pintada inicialmente de verde si es similar al de las otras probetas). La limpieza al no ser del todo efectiva incrementa la

heterogeneidad de las superficies de mortero recubiertas de *antigraffiti* y por tanto la histéresis, que la presencia de los esmaltes había disminuido.

Los valores del ángulo de avance y retroceso de las probetas de mortero de cal impregnadas con Ormosil tras efectuar la limpieza son, a diferencia de las determinadas con Protectosil (Tabla IV.3.11), muy similares a los de las mismas recubiertas de pintura (Figura 4.3.20.), lo que indica que la limpieza de las pintadas en el mortero de cal protegido con Protectosil ha sido menos efectiva.

Tabla IV.3.11.- Ángulos de contacto dinámico de avance y retroceso, histéresis (en grados) y rugosidad (R_a , μm) de los morteros de cal impregnados con los dos tratamientos antigraffiti, tras pintar las probetas y efectuar su limpieza (1º ciclo)

MORTERO DE CAL		Θa (°)	Θr (°)	Θh (°)	Ra (μm)	
Protectosil	sin pintar	122,49 ± 8,56	64,15 ± 4,26	58,34 ± 4,48	1,68 ± 1,38	
	pintadas	ROJO	91,16	47,91	43,25	
		VERDE	134,46	89,40	45,07	
		NEGRO	94,86	51,62	43,24	
	limpias	ROJO	113,13	43,89	69,24	2,76 ± 1,41
		VERDE	99,72	46,11	53,61	2,46 ± 0,97
		NEGRO	116,03	49,95	66,08	4,38 ± 1,18
	sin pintar	130,77 ± 4,98	71,41 ± 9,92	59,36 ± 5,20	0,46 ± 0,23	
	Ormosil	pintadas	ROJO	88,69	47,38	41,31
VERDE			86,10	44,26	41,84	
NEGRO			93,21	48,38	44,83	
limpias		ROJO	88,51	46,65	41,86	3,47 ± 0,97
		VERDE	94,37	42,71	51,66	2,83 ± 0,47
		NEGRO	98,571	48,705	49,87	3,08 ± 0,76

4.3.9 Cromatografía inversa de gases a dilución infinita (IGC-ID)

4.3.9.1. Determinación de la componente dispersiva de la energía superficial

En la Figura 4.3.21. se representa la energía libre de adsorción específica ($\Delta G = -RT \ln V_n$) de los n-alcanos en la superficie de las partículas de mortero de cal sin impregnar e impregnadas con diferentes concentraciones (5 y 75%) de los dos tratamientos protectores, a 40, 50 y 60°C (30, 40, 50°C en la impregnada con Protectosil al 75%) y en la Figura 4.3.22. se recogen los resultados de la componente de London de la energía libre superficial obtenidos.

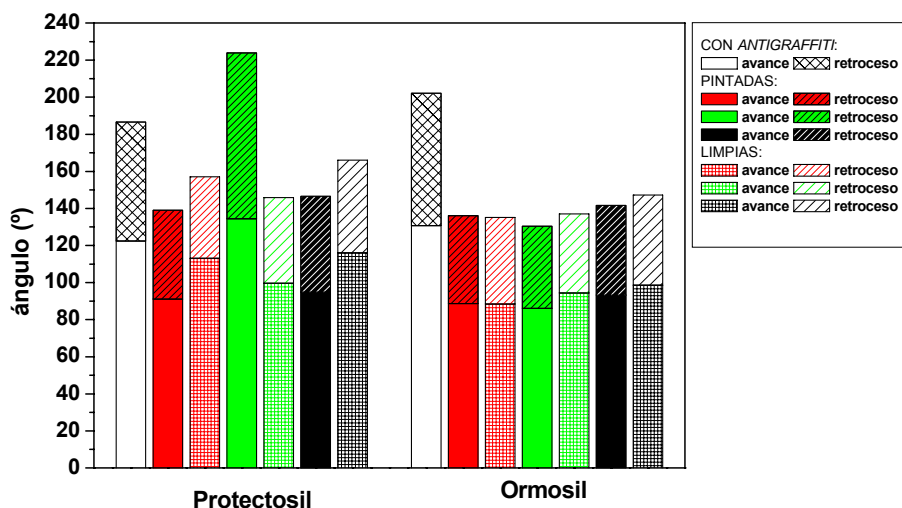


Figura 4.3.20.- Representación de los ángulos de avance (barras sin rayado) y retroceso (barras con rayado diagonal), determinados en las probetas de mortero de cal impregnadas con Protectosil (izquierda) y Ormosil (derecha), recubiertas de pintura (barras con color de relleno, rojo, verde y negro), y tras la limpieza de los esmaltes (barras con rayado horizontal y vertical)

De los cinco materiales de construcción seleccionados en el presente estudio, es el mortero de cal el que presenta el menor valor de energía dispersiva superficial, 41,49 mJ/m² a 40°C (Figura 4.3.22.). No existen referencias bibliográficas relativas a este tipo de materiales, si bien los valores obtenidos se aproximan a los determinados en pastas de cemento (40-45 mJ/m² a 35°C) (28,29).

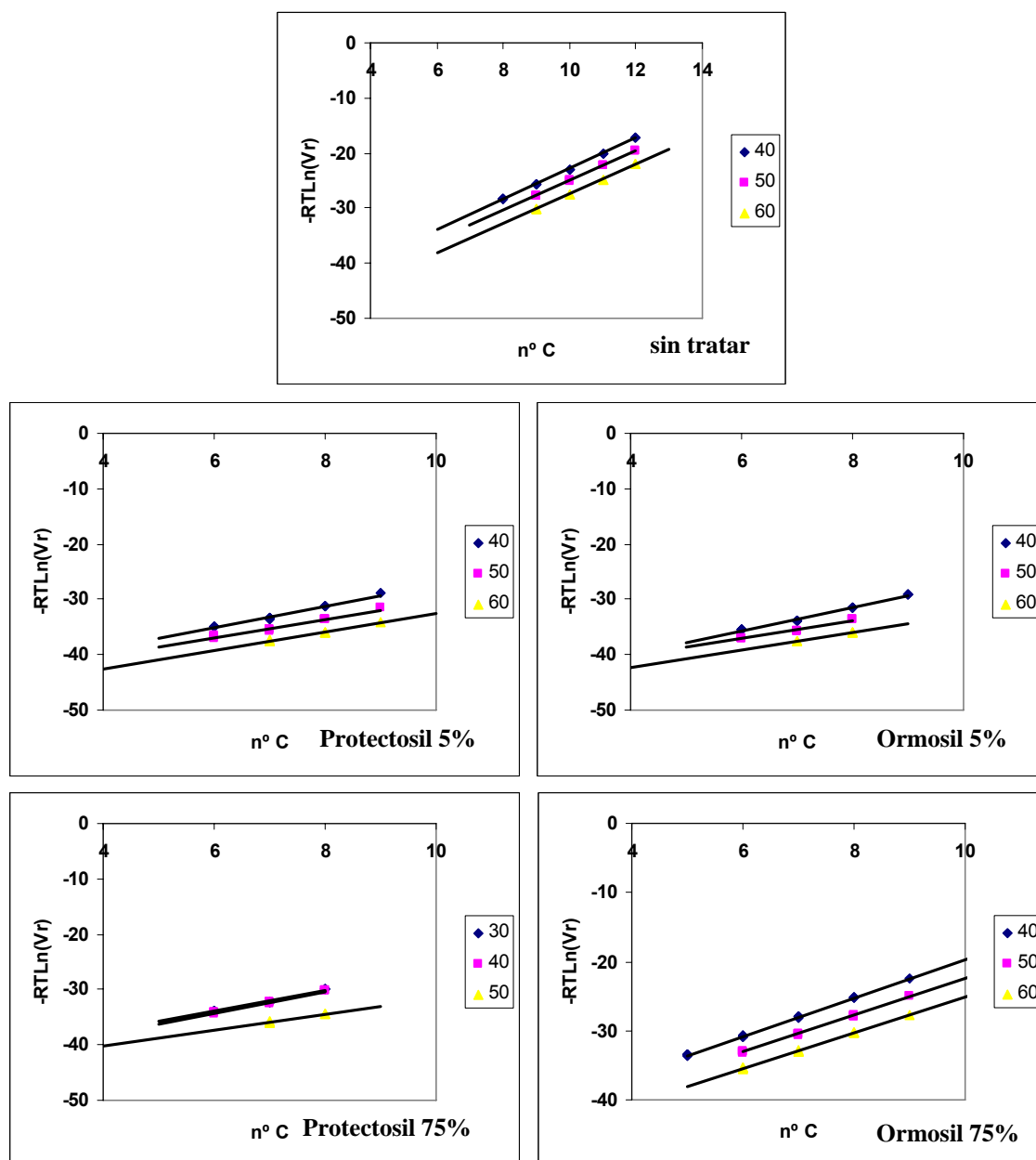


Figura 4.3.21.-Representación de los volúmenes de retención de *n*-alcanos, a 40, 50 y 60°C, en la superficie de las partículas de mortero de cal, sin impregnar e impregnadas con Protectosil y Ormosil diluidos al 5 y 75%

El recubrimiento del mortero de cal con el *antigraffiti* comercial (en sus distintas concentraciones) produce una disminución de la energía dispersiva de la superficie, superior cuando el grado de concentración del producto es mayor, indicando que las partículas quedan más recubiertas (ocupación gradual de los sitios activos de la superficie) (Figura 4.3.22.). El Ormosil diluido también disminuye la energía superficial del mortero de cal aunque en menor medida que el Protectosil (al igual que sucede con

la caliza (apartado 4.4.7.1.), el Protectosil actúa más eficazmente en la reducción de la energía dispersiva superficial, incluso en bajas concentraciones) y a diferencia de éste, un aumento de su concentración provoca un incremento anómalo de la energía superficial, fenómeno también observado por Calhoun, A. *et al.* (30), en partículas de carbonato cálcico recubiertas con propiltrietoxisilano, producto de la orientación de las funcionalidades más energéticas del tratamiento hacia el exterior (formación de asociación bicapa invertida). Shui, M. (31) también obtiene esta clase de resultados anormales al recubrir carbonato cálcico con distintas concentraciones de ácido poliacrílico. Cuando la concentración de ese producto es baja (1-3%), la energía del material disminuye lógicamente, sin embargo con un 4%, la energía de la superficie aumenta con la temperatura. El autor también atribuye este fenómeno a un cambio de alineamiento de las cadenas del tratamiento en la superficie de las partículas, cuando se excede el recubrimiento monocapa (grupos hidrofílicos se orientan hacia la superficie en lugar de unirse a los sitios activos de la superficies del carbonato cálcico).

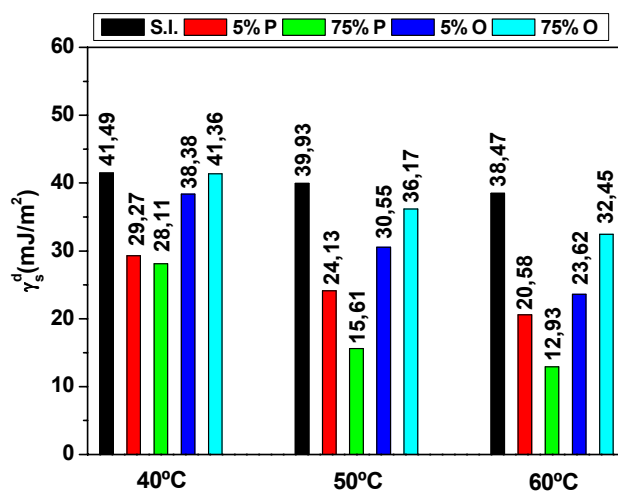


Figura 4.3.22.- Energía dispersiva del mortero de cal sin impregnar e impregnado con dos antigraffiti concentrados al 5 y 75%, a 40, 50 y 60°C

Otra posible explicación al menor descenso de energía del mortero provocado por una mayor cantidad de recubrimiento (de acuerdo con los resultados de espectroscopia infrarroja (apartado 4.3.7.1.) y termogravimetría (apartado 4.3.7.2.)), es la posible reacción del mortero de cal con el *antigraffiti* (o descomposición de la molécula de Ormosil por la posible reacción de la portlandita con PDMS o el propóxido

de Zr sin hidrolizar), sin embargo las técnicas citadas anteriormente no muestran evidencias de este hecho.

4.3.9.2. Determinación de las constantes de acidez y basicidad

En la Figura 4.3.23. se representan los volúmenes de retención de moléculas ácidas, básicas y anfóteras en la superficie del mortero de cal a 50°C, en relación a los de las sondas apolares mostrados previamente (Figura 4.3.21.). La desviación respecto a la línea de referencia (de los n-alcanos) del resto de moléculas, representa la energía de interacción específica de cada una de ellas.

En la Tabla IV.3.12, se muestran las constantes ácida y básica del mortero de cal antes y después de ser impregnado con las distintas concentraciones de los dos *antigraffiti*. Sorprendentemente la constante de acidez del material de referencia es superior a la de basicidad, y es que los grupos hidroxilo en la superficie del material son ácidos o básicos dependiendo del número, especie y posición de los iones que los rodean (32).

Tabla IV.3.12.- Constantes de interacción ácida y básica del mortero de cal sin impregnar e impregnado con los dos antigraffiti en distintas concentraciones

	Ka	Kb	Kb/Ka
Sin tratar	2,09	1,10	0,53
5% PA	0,62	2,26	3,65
75% PA	0,40	2,53	6,33
5% OR	1,98	2,46	1,24
75% OR	1,37	0,92	0,67

Como en la caliza, ambos *antigraffiti* disminuyen el número de centros ácidos de la superficie, sin embargo a diferencia de lo observado en este material, los dos tratamientos aumentan el número de funcionalidades básicas (las constantes del material impregnado con Ormosil al 75% no son representativas, teniendo en cuenta los resultados de la componente dispersiva de la energía superficial).

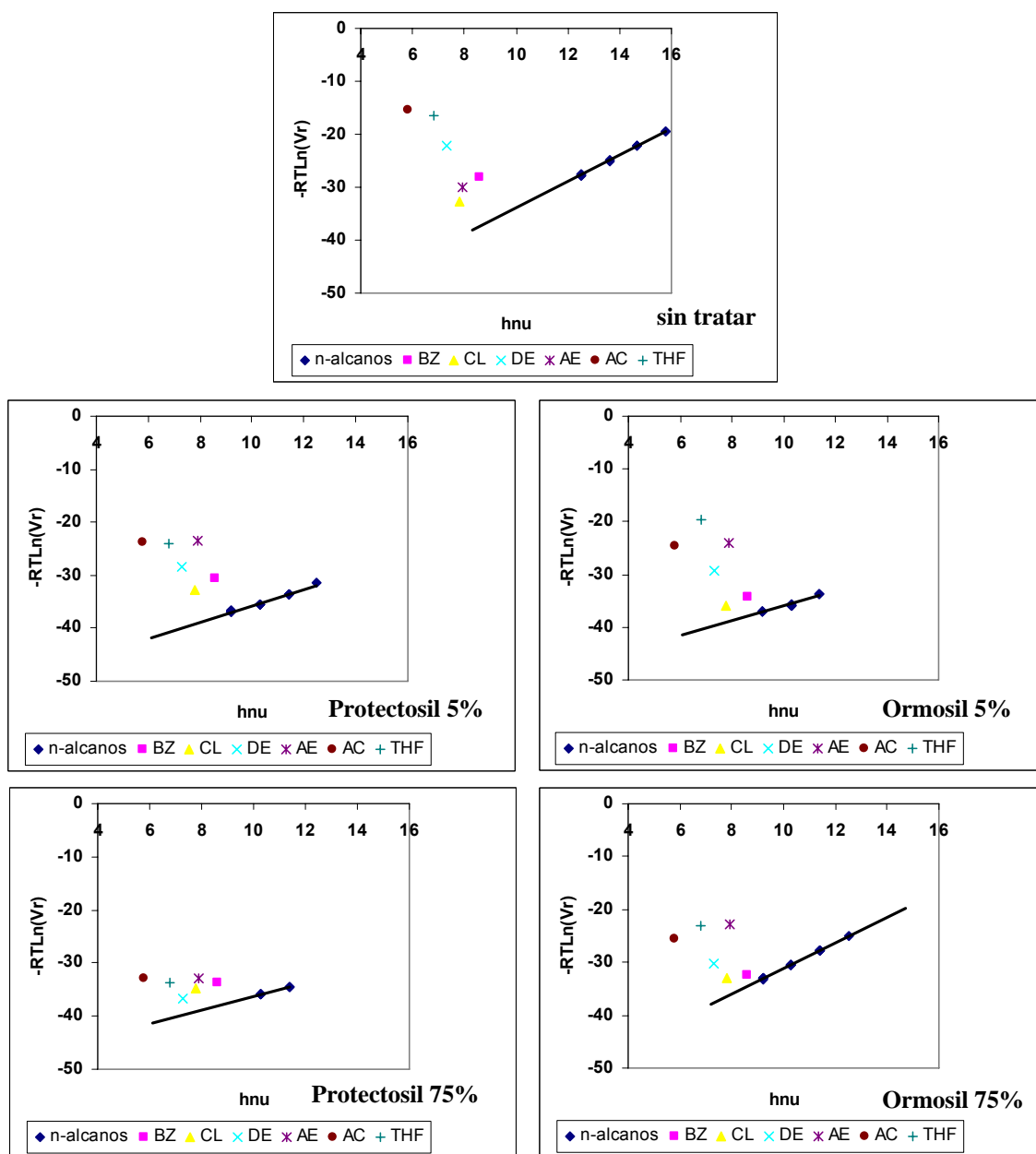


Figura 4.3.23.-Representación de los volúmenes de retención de diferentes moléculas sonda apolares, ácidas, básicas y anfóteras a 50°C. De arriba a abajo y de izquierda a derecha, en el mortero de cal sin impregnar, e impregnado con Protectosil y Ormosil, al 5% y 75%

4.3.10. Estudio del comportamiento del sustrato frente a agentes agresivos

Los ensayos simulados/acelerados de envejecimiento proporcionan información acerca de las características de los productos de tratamiento y de su durabilidad.

4.3.10.1. Ensayo de hielo-deshielo

4.3.10.1.1. Evaluación visual

La degradación del mortero de cal se inicia a los 15 ciclos de hielo-deshielo con la aparición de pequeñas fisuras en la cara superior de las probetas que provocan el gradual desprendimiento de su parte más externa, favoreciendo su erosión, a través del redondeo de sus esquinas y aristas y del adelgazamiento de las probetas (Figura 4.3.16., MCA1 y MCA2) (6).

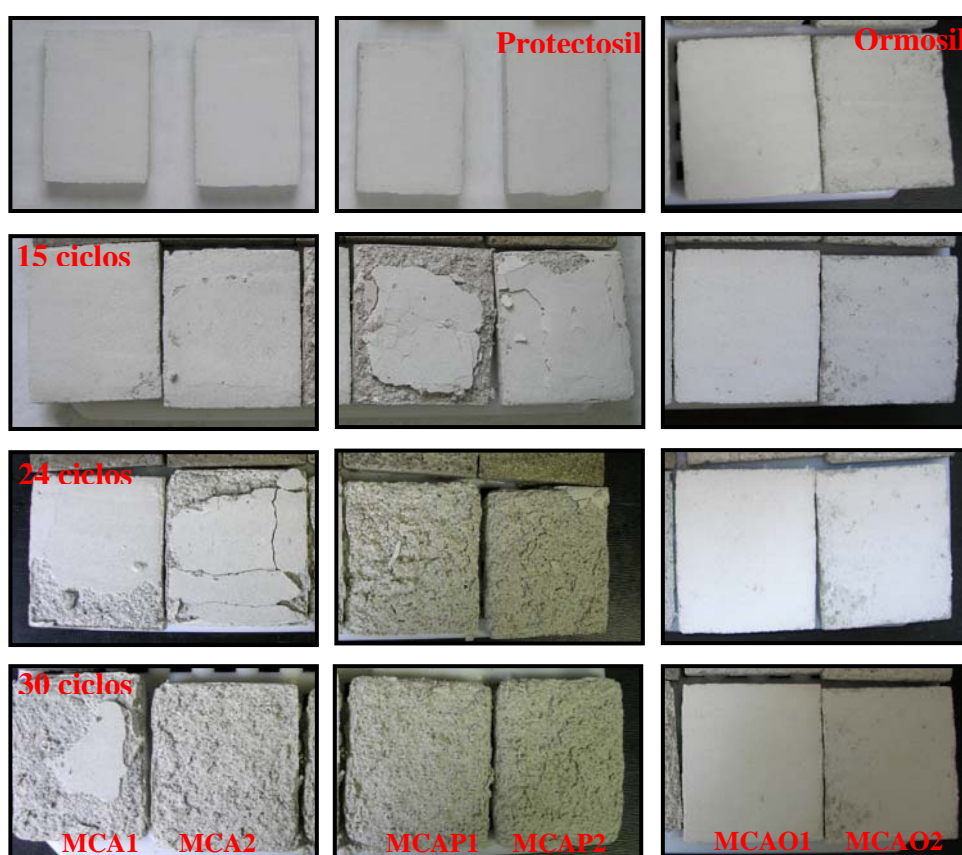


Figura 4.3.24.- Fotografías de las probetas de mortero de cal sin tratar, MCA1 y MCA2 (1ª y 2ª columna), tratadas con Protectosil, MCAP1 y MCAP2 (3ª y 4ª columna) y con Ormosil, MCAO1 y MCAO2 (5ª y 6ª columna) antes de iniciarse los ciclos de hielo-deshielo (1ª fila), tras 15 ciclos (2ª fila), 24 ciclos (3ª fila) y 30 ciclos, fin del ensayo (4ª fila)

En las muestras de mortero de cal impregnadas con Protectosil se observan estos mismos fenómenos de deterioro, que se inician prácticamente a la vez que en las

muestras sin impregnar, si bien la pérdida de la cara anterior de las probetas se completa antes, a los 18 ciclos (Figura 4.3.24., MCAP1 y MCAP2).

A diferencia de las probetas anteriores, sin tratar y recubiertas de Protectosil, las impregnadas con Ormosil no experimentan un deterioro aparente (Figura 4.3.24., MCAO1 y MCAO2), mejorando por tanto este tratamiento, el comportamiento del material frente a los ciclos hielo-deshielo.

4.3.10.1.2. Variación de masa

La Figura 4.3.25. representa la evolución de la masa de cada una de las probetas de mortero de cal, sin impregnar e impregnadas con los dos *antigraffiti*, durante los ciclos de hielo-deshielo.

Las muestras sin tratar, MCA1 y MCA2 (Figura 4.3.25.), experimentan un descenso de masa del $22,11 \pm 1,02\%$ tras completarse los 30 ciclos, similar al determinado en las muestras impregnadas con Protectosil ($22,81 \pm 3,84\%$, MCAP1 y MCAP2), aunque en estas últimas la pérdida de material de su parte más externa se produce con anterioridad, a los 18 ciclos. Las impregnadas con Ormosil, MCAO1 y MCAO2, no sólo no se alteran sino que aumentan de peso gradualmente, un $11,67 \pm 0,91\%$ a los 30 ciclos (Figura 4.3.25.).

Estos dos diferentes comportamientos están relacionados con la desigual capacidad de absorción de agua, del mortero de cal sin tratar e impregnado con Protectosil por una parte y del mortero recubierto de Ormosil por otra, revelada por sus respectivos coeficientes de saturación. Así, la muestra de referencia sin impregnar absorbe un $9,33 \pm 0,50\%$ de agua (masa) tras permanecer las probetas sumergidas 48 horas a presión atmosférica. En las recubiertas con Protectosil (un minuto de inmersión en el tratamiento protector) este porcentaje desciende ligeramente, $8,34 \pm 0,42\%$, y lo hace drásticamente cuando se aplica Ormosil ($1,41 \pm 0,34\%$), producto de la importante reducción de la porosidad del mortero. En estas muestras, MCAO1 y MCAO2 (Figura 4.3.25.), el agua es absorbida lentamente tras las sucesivas inmersiones, alcanzándose una saturación final (30 ciclos) del $13,25 \pm 1,31\%$.

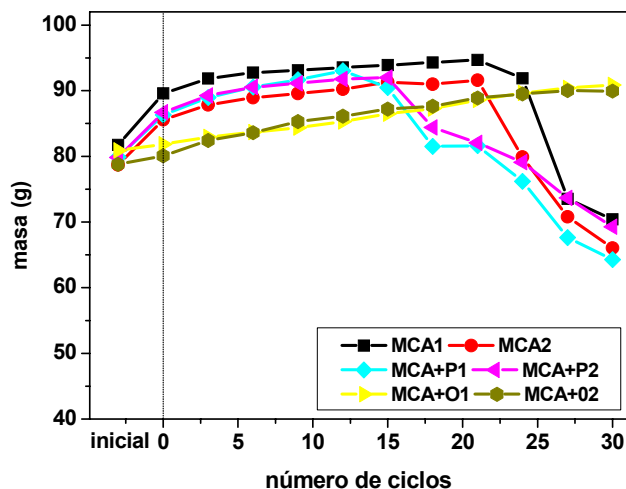


Figura 4.3.25.- Masa de las probetas de mortero de cal sin impregnar (MCA1 y MCA2) e impregnadas con los dos antigraffiti, Protectosil (MCA+P1 y MCA+P2) y Ormosil (MCA+O1 y MCA+O2) tras completarse los sucesivos ciclos de hielo-deshielo. Inicial = peso de las muestras sin saturar

Fortes-Revilla, C. (7) en probetas cúbicas de mortero de cal observa una mayor alteración, a través de los mismos mecanismos de deterioro. Así en probetas con una porosidad del 34,14% (vol.) (cal:arena 1:1), determina pérdidas de peso del 73% a los 6 ciclos (da por finalizado el ensayo), y del 76,9% a los 12, cuando la porosidad del material es inferior (24,87% vol., cal:arena 1:3). Esta diferencia de resultados en relación a los morteros objeto de este estudio es producto no sólo de la pequeña proporción de cemento que lleva incorporado el mortero comercial (Calhidro), sino también de su diferente distribución porosimétrica, en la que tan solo un 6,4% de la poros tienen un tamaño inferior a $1\mu\text{m}$ (Tabla IV.3.3., apartado 4.3.5.1.2.), frente a los dos casos anteriores (7) en los que los porcentajes son del 30,85% y 18,62%, respectivamente. Además, el análisis de la porosidad de la muestras sin impregnar, al finalizar el ensayo, no ha revelado su incremento (datos no mostrados).

A diferencia de lo que sucediera con el Protectosil, la impregnación con hidrofugantes (siliconas) de los morteros citados anteriormente (7) mejora su comportamiento, de esta forma a los 6 ciclos la mayor pérdida de masa es del 0,5% en el mortero más poroso, mientras que en el otro, a los 12 ciclos solo con uno de los 3 tratamientos se registra una importante pérdida de peso del 60,5% (en los otros dos sólo

alcanza el 1%). En ningún caso observa un incremento de la masa de las muestras, como sucede tras la aplicación del Ormosil. Aún cuando la porosidad de las muestras recubiertas con este tratamiento (aplicación del *antigraffiti* con brocha, apartados 4.3.5.1.2. y 4.3.5.2.1.) supera el 20% (más susceptibles de sufrir alteración (32)), no se observa deterioro porque el porcentaje de poros de diámetro inferior a 1 μm es mínimo (0,32% cuando se determina en muestras impregnadas con brocha, apartado 4.3.5.1.2.). Por tanto el efecto de la congelación y descongelación del agua el interior de un material, es más acusado cuanto más fino es su sistema poroso.

4.3.10.1.3. Ensayo de absorción de la gota

Tal y como se ha señalado anteriormente en las probetas tratadas con Protectosil sometidas a ciclos de hielo-deshielo, se desprende material de la cara anterior, que por su acabado es menos poroso, provocando la pérdida de hidro-repelencia que proporcionaba el tratamiento protector (Tabla IV.3.13.). En las recubiertas de Ormosil en cambio, al no producirse este fenómeno, el porcentaje de agua repelida sigue siendo del 100%.

Tabla IV.3.13.- Porcentajes de agua repelida y absorbida por las superficies de mortero de cal impregnadas con los dos antigraffiti (Protectosil = M. Cal – P y Ormosil = M. Cal – O), antes y después de ser sometidas las muestras a 30 ciclos hielo-deshielo

		% H ₂ O absorbida	% H ₂ O repelida
M. Cal - P	inicial	0	100
	Tras 30 ciclos hielo-deshielo	100	0
M. Cal - O	inicial	0	100
	Tras 30 ciclos hielo-deshielo	0	100

4.3.10.2. Exposición a SO₂

4.3.10.2.1. DRIFT

El protagonismo recobrado en la actualidad por el mortero de cal en trabajos de restauración, exige el conocimiento de su comportamiento en atmósfera contaminada. Para ello muestras de este material en polvo, no solo sin impregnar, sino también tratadas con los dos *antigraffiti* (1 minuto de inmersión), fueron expuestas durante 20

horas a SO₂ en cámara de simulación, y caracterizadas posteriormente a través de espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (DRIFT).

En la Figura 4.3.26. se muestran los espectros diferencias de las muestras antes y después del periodo de exposición. Se observa en el del material sin impregnar, la aparición fundamentalmente de dos nuevas bandas a 955 y 1115 cm⁻¹, la primera asociada a la tensión S-O del sulfito cálcico hemihidratado (CaSO₃·1/2H₂O) **(34)**, y la segunda a la tensión S-O en el yeso **(4)** (Figura 4.3.26.-a). Martínez-Ramírez, S. *et al.* **(35)** tras exponer morteros de cal, entre otras a una mezcla de SO₂ y O₃ en un ambiente de elevada humedad, detectan únicamente la presencia de iones sulfato en las aguas de escorrentía de la cámara. Elfving, P. *et al.* **(34)** excluyen en cambio la formación de sulfato cuando trabajan con las mismas condiciones de este estudio (SO₂ y aire húmedo), porque el oxígeno molecular, a diferencia del O₃, es un débil oxidante (para oxidar SO₃²⁻ a SO₄²⁻), sin embargo se trata éste de un mortero comercial que lleva incorporado una pequeña proporción de cemento, cuyos óxidos metálicos actuarían como catalizadores de la reacción **(36)**.

La incorporación de Protectosil al mortero de cal no modifica su comportamiento en atmósfera contaminada, formándose nuevamente como producto de reacción, sulfito cálcico hemihidratado (974-939 cm⁻¹) (Figura 4.3.26.-b).

En el espectro diferencia de las partículas de mortero de cal impregnadas con Ormosil (Figura 4.3.26.-c), a diferencia de los anteriores (Figura 4.3.26.-a,b), no se detecta la aparición de nuevas especies minerales. Este distinto comportamiento podría estar relacionado con la diferente capacidad de sorción del SO₂ determinada por la estructura porosa del material, que controla el acceso de los gases reactivos a sitios internos activos y la acomodación de los productos de la reacción **(37)**. De acuerdo a los resultados previos en el mortero de cemento, el Ormosil no bloquearía la difusión del SO₂, pero si dificultaría el acomodo de los nuevos productos, de acuerdo con el significativo descenso del porcentaje de poros de diámetro inferior a 1 µm determinado en las muestras de mortero de cal sin moler (porosimetría de mercurio, apartado 4.3.5.1.2.), y con la reducción del volumen de poros de las muestras en polvo, entre 2 y 200 nm (BET, apartado 4.3.7.3.).

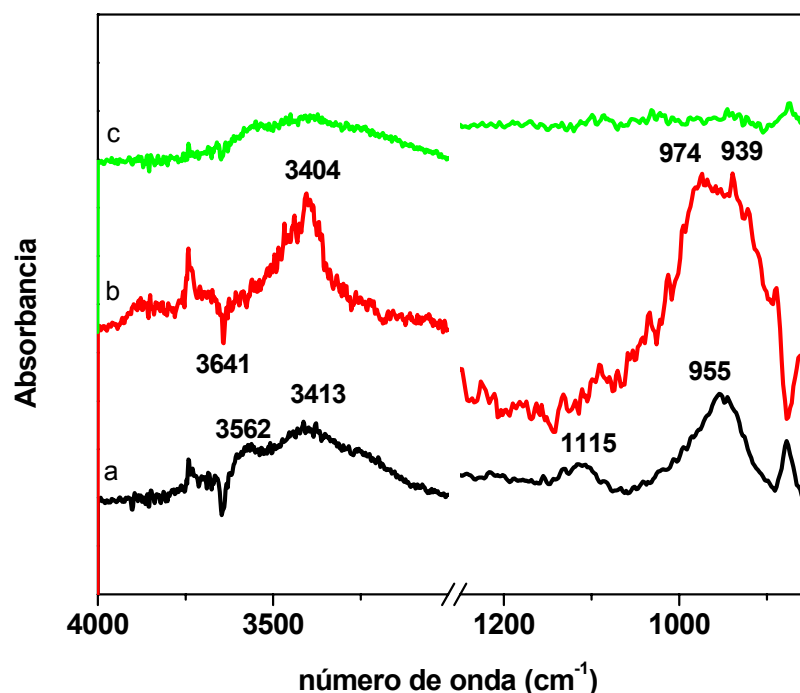


Figura 4.3.26.- Espectros diferencia de reflectancia difusa del mortero de cal antes y después de permanecer expuesto a SO_2 durante 20 horas. (a) material sin impregnar, (b) impregnado con Protectosil y (c) impregnado con Ormosil

4.3.10.2.2. SEM/EDX

Se obtuvieron imágenes SEM de las muestras expuestas a SO_2 , para caracterizar la morfología de los productos de alteración y su distribución en el mortero de cal (Figuras 4.3.27, 4.3.28. y 4.3.29).

En la muestra sin impregnar (Figura 4.3.27.) se detecta la presencia de S al analizar pequeñas fibras que apenas recubren las partículas de carbonato cálcico, que de acuerdo a los estudios de espectroscopía infrarroja previos, podrían ser cristales de $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ o de yeso. El contenido medio de S analizado en estos cristales expresado como porcentaje de SO_3 es del $22,38 \pm 3,78\%$, mientras que el porcentaje medio de este elemento determinado en la muestra sin exponer a SO_2 no supera el 1%.

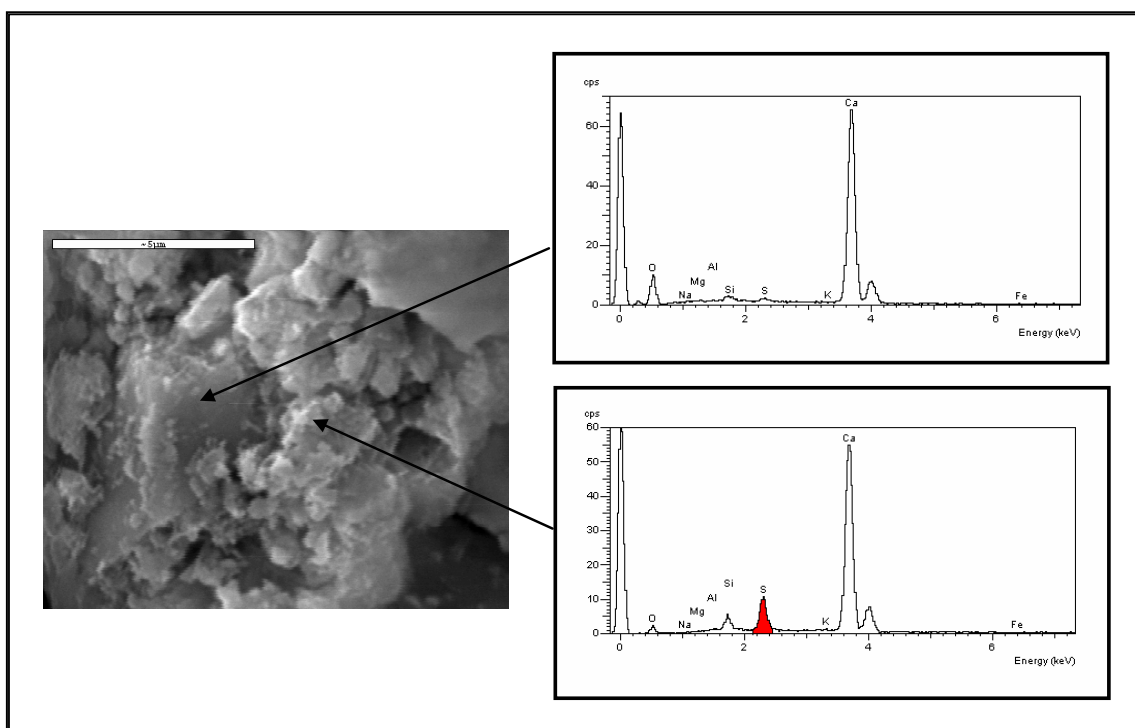


Figura 4.3.27.- Imagen SEM y microanálisis EDX del mortero de cal tras la exposición a SO_2

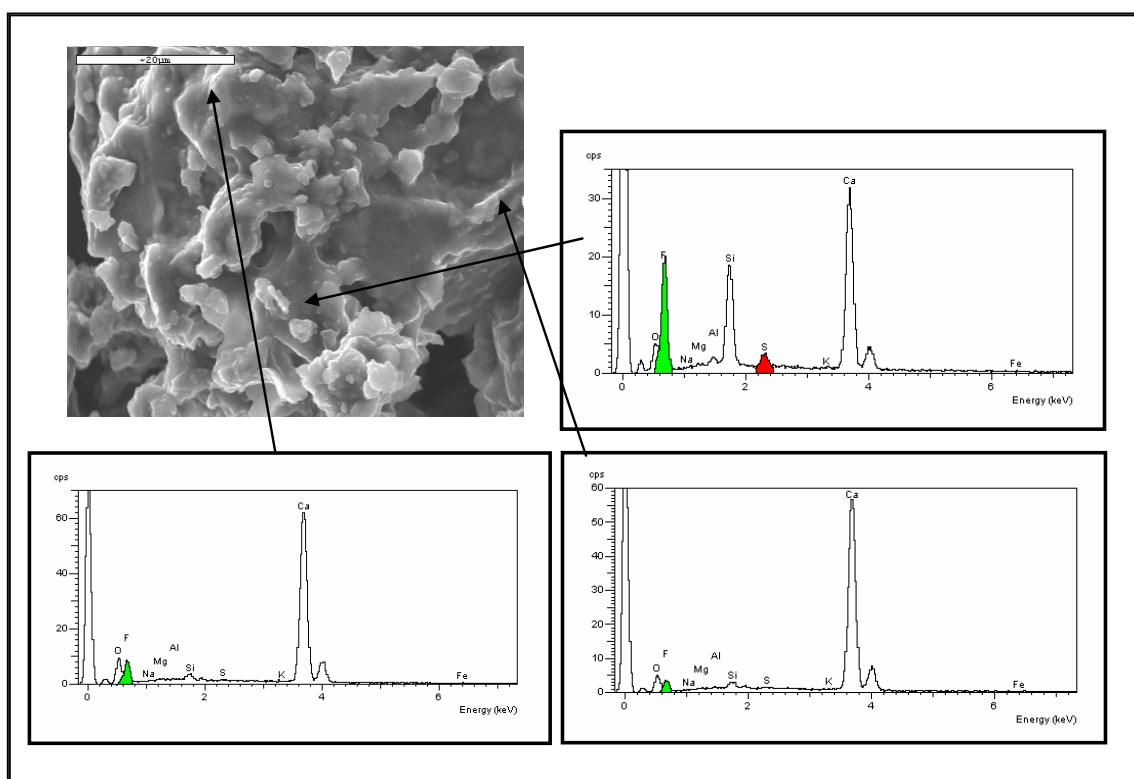


Figura 4.3.28.- Imagen SEM y microanálisis EDX del mortero de cal impregnado con Protectosil tras la exposición a SO_2

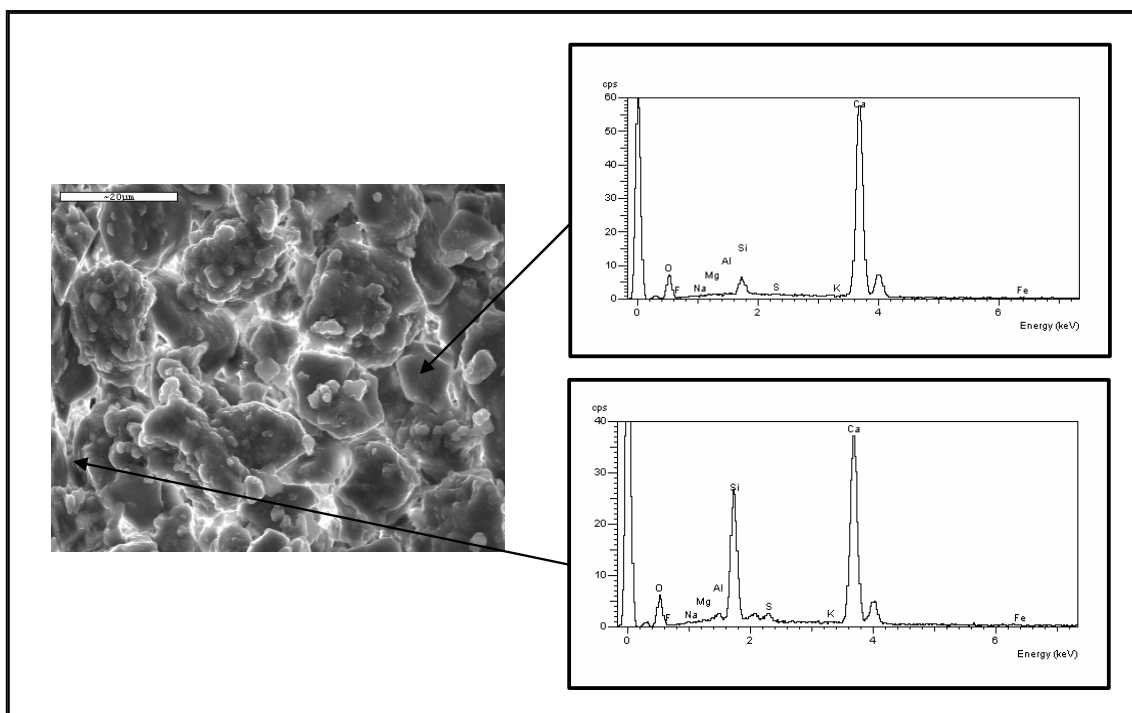


Figura 4.3.29.- Imagen SEM y microanálisis EDX del mortero de cal impregnado con Ormosil tras la exposición a SO₂

En las imágenes de microscopía de la muestra en polvo de mortero de cal impregnado con Protectosil, no se observa ninguna morfología característica que permita establecer la presencia de productos de la reacción del CaCO_3 con el SO_2 . Sin embargo, el contenido medio de S determinado ($20,34 \pm 8,85\%$), a partir de los microanálisis EDX en los que se detecta el elemento, permite confirmar los resultados de espectroscopía infrarroja, en los que la presencia de sulfito cálcico hemihidratado, como producto de alteración, ha quedado claramente establecida (Figura 4.3.28.). Por tanto a la vista de estos resultados, es posible señalar que en la muestra sin impregnar expuesta a SO_2 , los cristales con S observados corresponden al yeso. El sulfito cálcico hemidratado en cambio, no es visible en las imágenes SEM al formar una fina película sobre las partículas del material, sin bien su presencia se detecta a través los microanálisis EDX de la superficie.

A través de los estudios de espectroscopía infrarroja se señaló anteriormente que el mortero de cal impregnado con Ormosil no reacciona con el SO_2 . El contenido medio

de S determinado en esta muestra, de tan sólo el 1,59%, confirma este hecho (Figura 4.3.29.).

4.3.10.3. Exposición UV

4.3.10.3.1. ATR

En la Figura 4.3.30. se representan los espectros ATR del mortero de cal, con y sin los tratamientos protectores, antes y después de la exposición de las muestras en la cámara de envejecimiento acelerado.

La principal diferencia entre el espectro infrarrojo del mortero de cal, obtenido por transmisión (apartado 4.3.4.2.) y el determinado mediante ATR, es el desplazamiento a menores frecuencias de la banda de tensión asimétrica (ν_3) de los grupos CO_3^{2-} , como se ha señalado previamente en el capítulo del mortero de cemento (apartado 4.2.8.3.1.). Se observan de acuerdo a está fenómeno, ligeras variaciones de posición de esta banda en los espectros ATR del sustrato, tal y como se muestra en la Figura 4.3.30.-1d₁,1d₂.

El espectro de reflectancia de la probeta de mortero de cal impregnada con el tratamiento fluorado (Figura 4.3.30.-1), revela fundamentalmente las señales de este último, lo que señala la presencia del tratamiento en superficie (las imágenes de *back-scattering* y los mapas EDX indican que el tratamiento se distribuye entre 1 y 2 mm de profundidad desde la superficie). Del sustrato se detectan, la banda de tensión asimétrica (ν_3) a 1413 cm^{-1} (como una pequeña inflexión), sobre la que se superponen las bandas del *antigraffiti*, y la de deformación (ν_2) de los carbonatos a 870 cm^{-1} .

En el espectro de la superficie del mortero de cal recubierta de Ormosil (Figura 4.3.30.-2), se detectan claramente las bandas de vibración del tratamiento (1259 , 1016 y 796 cm^{-1}) y del mortero (calcita, 1408 , 870 y 712 cm^{-1}).

Tras el ensayo en la cámara de deterioro acelerado, se disuelven los carbonatos de las superficies de los morteros de cal sin impregnar, provocando la intensificación de

la señal de vibración del gel C-S-H a 955 cm^{-1} en el espectro infrarrojo (Figura 4.3.30.-3a). El hombro a 1089 cm^{-1} también se podría atribuir a la tensión Si-O del gel que ha perdido el calcio de su estructura (38) o bien corresponder a la tensión Si-O del cuarzo, del que se distingue su doblete característico a 795 y 783 cm^{-1} (Figura 4.3.30.-3a).

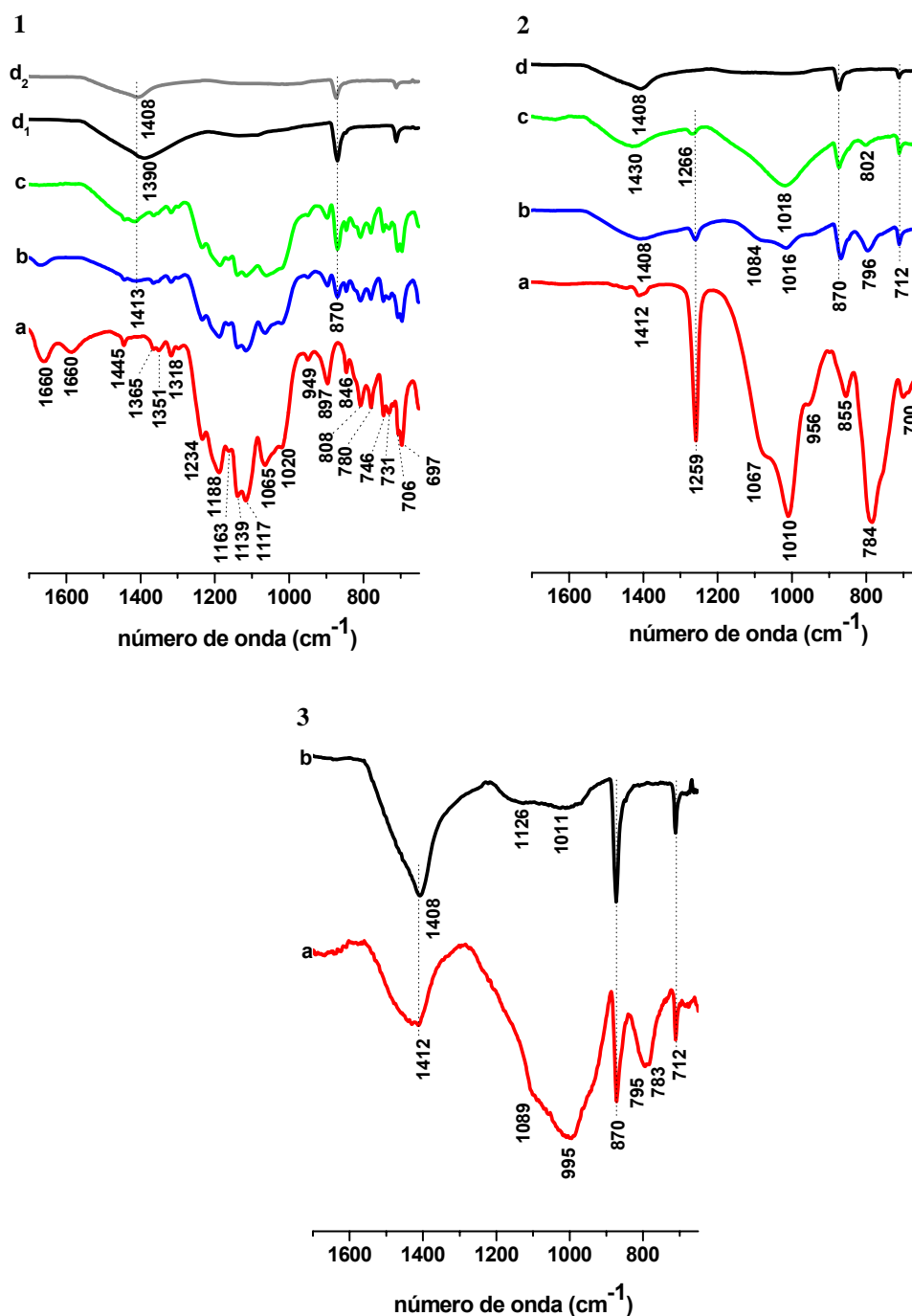


Figura 4.3.30.- Espectros ATR, 1. a: Protectosil, b: mortero de cal impregnado con Protectosil, c: mortero de cal impregnado con Protectosil tras la exposición a radiación UV, d₁ y d₂: mortero de cal sin impregnar; 2. a: Ormosil, b: mortero de cal impregnado con Ormosil, c: mortero de cal impregnado con Ormosil tras la exposición a radiación UV, d: mortero de cal sin impregnar; 3. a: mortero de cal tras la exposición a radiación UV, b: mortero de cal

La superficie de la muestra impregnada con Protectosil, permanece en cambio invariable, señalando la inalterabilidad del tratamiento protector (Figura 4.3.30.-1c). En el espectro infrarrojo de la superficie tratada con Ormosil, aun cuando se registra el mismo fenómeno de disolución que en el material no tratado tras completarse el periodo de exposición (Figura 4.3.31.), se detecta la señal del *antigraffiti* (Figura 4.3.30.-2c), si bien algunas de las señales características del tratamiento no son visibles (hombros a 1067 y 956 cm^{-1}) o pierdan intensidad (784 cm^{-1}) (Figura 4.3.30.-2c).

4.3.10.3.2. Coordenadas cromáticas

A simple vista las superficies de las probetas de mortero de cal sin tratar e impregnadas con Ormosil, presentan un aspecto erosionado en superficie (detalle que se observa en las imágenes de la Figura 4.3.31.), que en estas últimas no impide que cierta hidro-repelencia proporcionada por el *antigraffiti* se conserve (gotas depositadas sobre la superficie no son absorbidas instantáneamente, si bien la hidro-repelencia es inferior a la del mortero tratado con Protectosil, Figura 4.3.31.), coincidiendo con lo observado en el espectro ATR, en el que se sigue detectando la presencia del tratamiento en superficie al finalizar el ensayo (Figura 4.3.30.-2c). Las probetas impregnadas con Protectosil en cambio, conservan su aspecto original tras 2000 horas de exposición a radiación UV y ciclos de pulverización de agua.

Las variaciones de los parámetros cromáticos de las superficies sin impregnar y recubiertas con Ormosil tras el ensayo de envejecimiento acelerado, son prácticamente iguales (Tabla IV.3.14.), confirmando las observaciones previas (Figura 4.3.31. arriba). Ambos tipos de probetas experimentan una pérdida de luminosidad (detectada a simple vista, al quedar los áridos al descubierto) de casi 3 unidades, un leve descenso de la coordenada a^* (eje rojo) y un pequeño incremento de la coordenada b^* (eje amarillo), ambos inferiores a la unidad. Por tanto, la blancura (IB) de las superficies disminuye y el índice de amarillo aumenta ligeramente. Estos cambios se traducen en una variación global del color (ΔE^* igual a 2,9), justo en el límite perceptible por el ojo humano (39).

En el mortero impregnado con Protectosil (Tabla IV.3.14.), las variaciones de la luminosidad y de las coordenadas cromáticas no son significativas ($\Delta E^* = 0,66$).

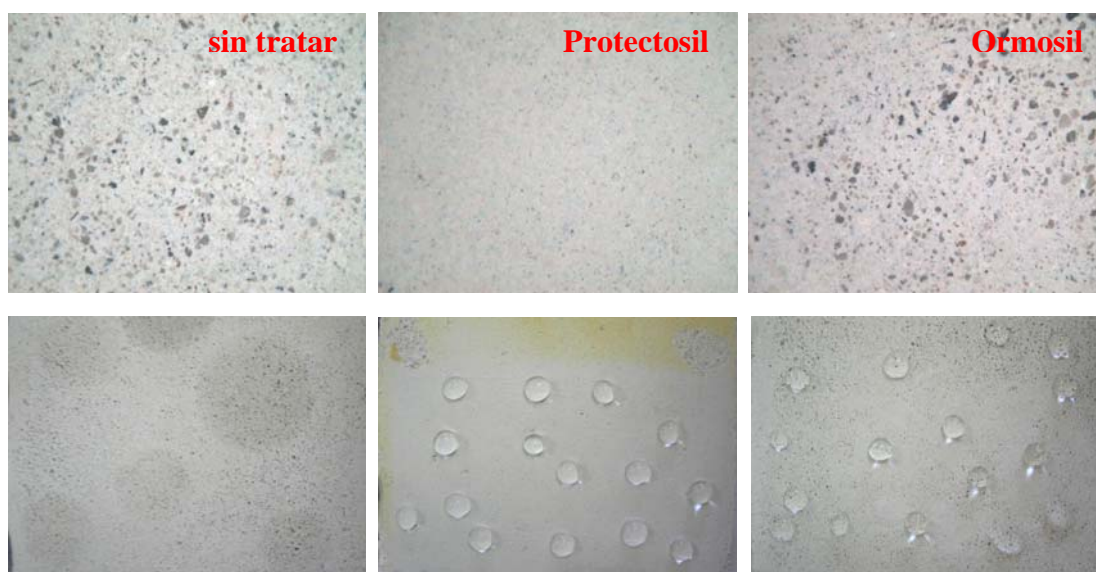


Figura 4.3.31.- Imágenes de las superficies de las probetas de mortero de cal, sin impregnar (izquierda), impregnada con Protectosil (centro) y con Ormosil (derecha), tomadas tras el periodo de exposición en cámara QUV (2000 horas). Arriba: áridos al descubierta en la superficie del mortero, sin tratar y tratado con Ormosil. Abajo: determinación de la hidro-repelenencia de las superficies por el ensayo de la gota

Estos resultados, idéntica variación de los parámetros cromáticos en las muestras tratadas con Ormosil y sin tratar tras la exposición UV, y estabilidad cromática de las impregnadas con Protectosil, también determinados en las superficies de los morteros de cemento (apartado 4.4.8.3.2.), contrastan con los de los ciclos hielo-deshielo que revelan un similar comportamiento del mortero de cal antes y después de ser impregnado con Protectosil. Las diferencias entre ambos ensayos radican en la forma de aplicación del producto, con brocha (1 capa en la cara anterior de las probetas), en las expuestas a radiación UV y por inmersión, en las sometidas a episodios de hielo y deshielo. En el primer caso, el Ormosil se distribuye subsuperficialmente impidiendo una protección efectiva del material frente a las condiciones atmosféricas, mientras que cuando se aplica en mayor concentración actúa desde la superficie impidiendo el ingreso de agua en el sistema poroso del mortero. El *antigraffiti* fluorado en cambio, protege al material desde la superficie incluso cuando se aplica en baja concentración (brocha), sin embargo no rellena sus poros, permitiendo una mayor absorción de agua que explica su peor comportamiento frente a los ciclos de hielo deshielo.

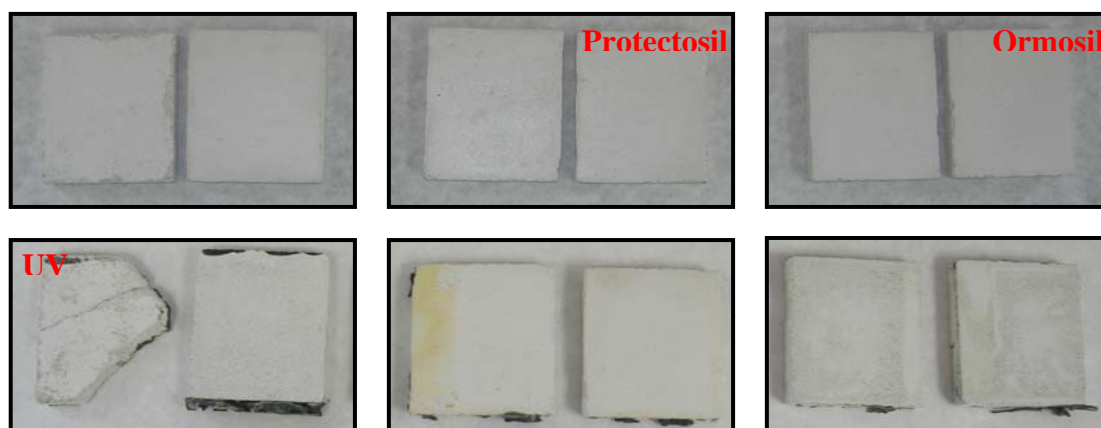


Figura 4.3.32.- Imágenes de las probetas de mortero de cal sin impregnar (izquierda), impregnadas con Protectosil (centro) y con Ormosil (derecha), antes (arriba) y después (abajo) de la exposición a radiación UV. Las manchas negras son restos del pegamento con el que se adhieren las probetas a los portamuestras. En la impregnada con Protectosil, la zona amarilla, no expuesta, es producto de la eliminación del pegamento

Fortes-Revilla, C. (7), en morteros de cal elaborados con distintas relaciones cal/arena (1/1-1/3) y agua/ligante (0,82-0,95), impregnados con distintos productos hidrofugantes y ensayados en una cámara de radiación UV-B (8 tubos de fluorescencia de longitud de onda de 300 nm; ciclos alternativos de de radiación (8 h a 50°C) y condensación (4 h a una humedad relativa del 100% y 50°C)), determina mayores alteraciones y de sentido contrario de los principales parámetros cromáticos, tras completarse 2000 horas de exposición. Todas las superficies (tratadas y sin tratar) se aclaran, siendo el mínimo incremento de luminosidad registrado de 3,35 (mortero impregnado) y el máximo de 14,35 (mortero sin impregnar). La coordenada a^* disminuye aproximadamente una unidad en la mayor parte de las muestras (pérdida de la componente roja del color) y la b^* , lo hace en mayor medida ($\Delta b^* = 4,78-5,57$; nuevamente la máxima se determina en la muestra sin tratar), tendiendo el color hacia la componente azul. Todos estos cambios determinados en las superficies, se traducen en variaciones globales de color superiores en la mayor parte de los casos a las 10 unidades, siendo las máximas las determinadas en los morteros sin impregnar, 12,48 y 15,33.

Tabla IV.3.14.- Parámetros cromáticos de las superficies de los morteros de cal, sin impregnar (M. Cal), e impregnadas con los dos tratamientos, Protectosil (M. Cal - P) y Ormosil (M. Cal - O), tras permanecer expuestas a radiación UV durante 2000 horas

	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	Δh	ΔIB	ΔIA	ΔE^*
M. Cal	-2,77	-0,48	0,60	0,62	9,33	-7,61	1,09	2,89
	$\pm 0,59$	$\pm 0,53$	$\pm 0,08$	$\pm 0,05$	$\pm 9,85$	$\pm 0,49$	$\pm 0,16$	$\pm 0,64$
M. Cal - P	-0,40	0,05	-0,52	-0,51	-1,37	1,57	-0,80	0,66
	$\pm 0,07$	$\pm 0,02$	$\pm 0,04$	$\pm 0,04$	$\pm 0,33$	$\pm 0,27$	$\pm 0,06$	$\pm 0,01$
M. Cal.- O	-2,72	-0,42	0,71	0,71	7,52	-7,74	1,29	2,85
	$\pm 0,52$	$\pm 0,15$	$\pm 0,45$	$\pm 0,46$	$\pm 1,78$	$\pm 2,79$	$\pm 0,77$	$\pm 0,64$

BIBLIOGRAFÍA

1. Mosquera, M.J., Silva, B., Prieto, B. y Ruiz-Herrera, E. Addition of cement to lime-based mortars: Effect on pore structure and vapor transport. *Cement and Concrete Research*, vol. 36, 9 (2006), pp. 1635-1642
2. UNE EN 196-2:1996. Métodos de ensayos de cemento. Determinación de la pérdida por calcinación
3. UNE 80-243:2002, Métodos de ensayo de cementos. Determinación del óxido de calcio libre; método del etilenglicol
4. Gadsden, J.A. *Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds*. Ed. Butterworth, Londres, 1975
5. Lee, I., Hang, S.W., Choi, H.J. y Kim, K. Nanoparticle-Directed Crystallization of Calcium Carbonate. *Advanced Materials*, vol. 13, 21 (2001), pp 1617-1620
6. Fortes-Revilla, C. y Blanco-Varela, M.T. Influencia de tratamientos de hidrofugación en las propiedades de morteros de cal y cal y puzolana. *Materiales de Construcción*, vol. 51, 262 (2001), pp. 39-52
7. Fortes-Revilla, C. Estudios de las propiedades y durabilidad de morteros de restauración del Patrimonio Cultural impregnados con tratamientos hidrofugantes. Diseño de un nuevo mortero en base cal y metacaolín. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid (2005)
8. Weast, R.C. *Handbook of chemistry and physics* (1969). Ed. The Chemical Rubber Co, Ohio 1969
9. Diamond, S. A discussion of the paper “Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury porosimetry—a comparative study between oven, vacuum and freeze-drying” by C. Gallé. *Cement and Concrete Research*, vol. 33 (2003), pp. 169–170
10. Moropoulou, A., Bakolas, A. y Moundoulas, P. Criteria and Methology for restoration mortars compatible to the historic materials and structures. 9th International Congress on Derioration and Conservation of Stone, Venecia 19-24 junio 2000, pp. 403-412
11. Bromblet, P (2000). Properties and durability of air lime based mortars for limestone repairs on monuments. Proccedings of the RILEM congress “Historic Mortars, characteristics and tests”, Paisley (Escocia), 11-16 mayo 1999, pp. 327-337. Ed. Partos, P., Groot, C. y Hughes, J.J.
12. J. Lanas, J. y Álvarez-Galindo, J.I. Masonry repair lime-based mortars: factors affecting the mechanical behavior. *Cement and Concrete Research*, vol. 33, 11 (2003), pp. 1867-1876
13. Weißenbach, K. y Standke, B. Anti-Graffiti and Easy-To-Clean Properties on Porous Mineral Surfaces are Achieved by Using Waterborne Fluoroalkylsilane Systems. *Hydrophobe III*, 3rd Internacional Conference on Surface technology with Water Repellent Agents, 2001, pp. 257-264, 2001. Aedificatio Publishers
14. Sharma, R.K., Saxena, V.K. y Tewari, S.K Performance evaluation of preservative coatings on stone surface of heritage buildings having hygric state. 9th International Congress on Derioration and Conservation of Stone, Venecia 19-24 junio 2000, pp. 467-475

15. Maravelaki-Kalaitzaki, P. Hydraulic lime mortars with siloxane for waterproofing historic masonry. *Cement and Concrete Research*, vol. 37, 2 (2007), pp. 283-290
16. Nwaubani S.O. y Dumbelton J. A practical approach to in-situ evaluation of surface-treated structures. *Construction and Building Materials*, vol. 15 (2001), pp. 199-212
17. Carretti, E. y Dei, L. Physicochemical characterization of acrylic polymeric resins coating porous materials of artistic interest. *Progress in Organic Coatings*, vol. 49, 3 (2004), pp. 282-289
18. Brugnara, M., Degasperis, E., Della Volpe, C., Maniglio, D., Penati, A., Siboni, S., Toniolo, L., Poli, T., Invernizzi, S., y Castelvetro, V. The application of the contact angle in monument protection: new materials and methods. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 241, 1-3 (2004), pp. 299-312
19. R.E. Johnson, R.H. Dettre, in: E. Matijevic (Ed), *Surface and Colloidal Science*, vol. 2, Wiley Interscience, Nueva York 1969
20. Houvenaghel, G. y Carmeliet, J. Dynamic Contact Angles, Wettability and Capillary Suction of Hydrophobic Porous Materials. *Hydrophobe III.3rd International Conference on Surface technology with water Repellent Agents* (2001), pp191-200. Aedificatio Publishers
21. Brugnara, M., Della Volpe, C., Penati, A., Siboni, S., Poli, T. y Toniolo, L. Correct use of the contact angle in the evaluation of the protective action induced from polymer coating on the stone. *Annali di Chimica* 93 (2003), pp. 881-888
22. Kamusewitz, H., W. Possart, W. y Paul, D. The relation between Young's equilibrium contact angle and the hysteresis on rough paraffin wax surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 156, 1-3 (1999), pp. 271-279
23. Paama, L., Pitkänen, I., Rönkkömäki, H. y Perämäki, P. Thermal and infrared spectroscopic characterization of historical mortars. *Thermochimica Acta*, vol. 320, 1-2, (1998), pp. 127-133
24. Brunet, F., Bertani, Ph., Charpentier, Th., Nonat, A. y Virlet, J. Application of ²⁹Si homonuclear and ¹H-²⁹Si heteronuclear NMR correlation to structural studies of calcium silicate hydrates. *Journal of physical chemistry B*, vol. 108, 40 (2004), pp. 15494-15502
25. Turov, V. V., Turova, A. A., Goncharuk, E. V. y Gun'ko, V. M. Adsorption of methane with the presence of water on oxide, polymer and carbon adsorbents studied using ¹H NMR spectroscopy at low temperatures. *Applied Surface Science*, vol. 255, 5 (2008), pp. 3310-3317
26. Brus, J. y Skrdlantova, M. ¹H MAS NMR study of structure of hybrid siloxane-based networks and the interaction with quartz filler. *Journal of non-crystalline solids*, vol. 281, 1-3 (2001), pp 61-71
27. Segalini, S. De Chirico, A., De Pinto, G. y Pegoraro, M. Antigraffiti removers and antigraffiti coatings. *XXV FATIPEC Congress*, vol. 2 (2000), pp. 323-337
28. Baeta Neves, M.I., Chabut, M., Perruchot, C., Chehimi, M.M. y Benzarti, K. Interfacial interactions of structural adhesive components with cement pastes: Studies by inverse gas chromatography (IGC). *Applied Surface Science*, vol. 238, 1-4 (2004), pp. 523-529

29. Benzarti, K., Perruchot, C. y Chehimi, M.M. Surface energetics of cementitious materials and their wettability by an epoxy adhesive. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 286, 1-3 (2006), pp. 78-91
30. Calhoun, A. y Chiang, E. Determination of the surface energetics of surface modified calcium carbonate using inverse gas chromatography. *Journal of vinyl & additive technology*, vol. 12, 4 (2006), pp. 174-182
31. Shui, M. Polymer surface modification and characterization of particulate calcium carbonate fillers. *Applied Surface Science*, vol. 220, 1-4 (2003), pp. 359-366
32. Sun, C. y Berg, J.C. A review of the different techniques for solid surface acid-base characterization. *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 105, 1-3 (2003), pp. 151-175
33. Amoroso, G.C. y Fassina, V. Stone Decay and Conservation. *Atmosphere Pollution, Clearing, Consolidation and Protection. Materials Science Monograph 11* (1983).Elsevier, Amsterdam, p. 453
34. Elfving, P., Panas, I. y Lindqvist, O. Model study of the first steps in the deterioration of calcareous stone I. Initial surface sulphite formation on calcite. *Applied Surface Science*, vol. 74, 1 (1994), pp.91-98
35. Martínez-Ramírez, S., Puertas, F., Blanco-Varela, M.T. y Thompson, G.E. Studies on degradation of lime mortars in atmospheric simulation chambers. *Cement and Concrete Research*, vol. 27, 5 (1997), pp. 777-784
36. Elfving, P., Panas, I. y Lindqvist, O. Model study of the first steps in the deterioration of calcareous stone III. Manganese and iron mediated sulphation of natural stone. *Applied Surface Science*, vol. 78, 4 (1994), pp. 373-3849
37. Crnkovic, P.M., Milioli, F.E. y Pagliuso, J.D. Kinetics study of the SO₂ sorption by Brazilian dolomite using thermogravimetry. *Thermochimica Acta*, vol. 447, 2 (2006), pp. 161-166
38. García-Lodeiro, I., Fernández-Jiménez, A., Blanco, M.T. y Palomo, A. FTIR study of the sol-gel synthesis of cementitious gels: C-S-H and N-A-S-H. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 45, 1 (2008), pp. 63-72
39. Di Gennaro, F., Ferrari, A., Pagella, C. y Cervellati, G. Petrographic study on effectiveness of atigraffiti protective treatment. Part 1-Stony materials of carbonatic composition) (2002). *Pittura e Vernici, European Coatings* 78 (17), pp. 23-31

4.4. ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN ANTIGRAFFITI/CALIZA

4.4.1. Caracterización mineralógica

4.4.1.1. DRX

El difractograma de la caliza (Figura 4.4.1.) revela únicamente la presencia de calcita (C, $2\theta = 29,42, 39,4$ y $43,16^\circ$) (JCPDS 5-586) como constituyente cristalino del material pétreo.

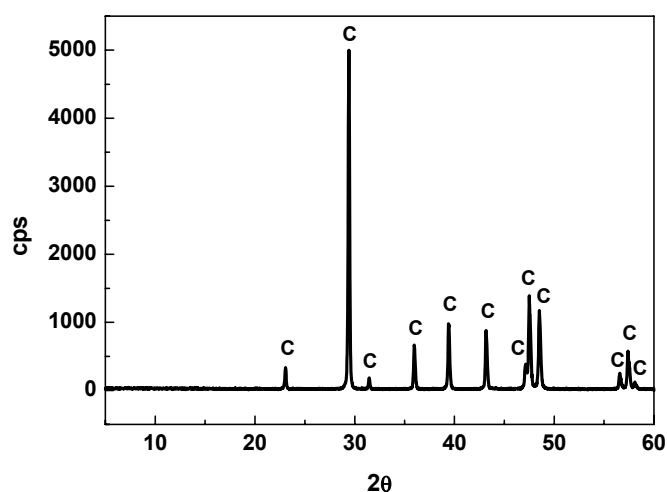


Figura 4.4.1.- Difractograma de la caliza, C = calcita

4.4.1.2. FTIR

El espectro infrarrojo de la caliza (Figura 4.4.2.) muestra las bandas de vibración de los grupos CO_3^{2-} de la calcita, a 1429 cm^{-1} (tensión asimétrica, ν_3), 874 cm^{-1} (deformación fuera del plano, ν_2) y 712 cm^{-1} (deformación en el plano, ν_4) (1). Las señales entre 1165 y 1039 cm^{-1} corresponden a vibraciones de tensión asimétrica Si-O, de pequeñas impurezas en forma de silicatos. La de 3433 cm^{-1} es característica de la tensión simétrica de grupos OH (2,3) y la de 1616 cm^{-1} de la deformación H-O-H, del agua.

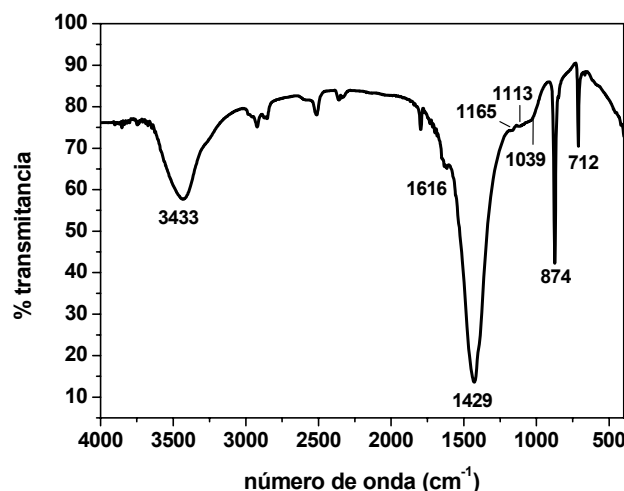


Figura 4.4.2.- Espectro infrarrojo de la caliza

4.4.2. Análisis petrográfico. Microscopía óptica

La caliza es una oosparita micritizada (4) (Figura 4.4.3.), constituida fundamentalmente por oolitos con estructura interna no reconocible. Atendiendo a la clasificación textural de Dunham, R.J. (5) es un “grainstone” de oolitos. Los granos esféricos presentan una buena selección. La mayor parte tienen tamaños en torno a los 0,75 mm, seguidos en abundancia por los de 0,3-0,375 mm. Los mayores, de 1,125 mm y 1,5 mm de diámetro, son pocos y escasos respectivamente. La presencia de fósiles es variada, pero no abundante. Se han distinguido briozoos (Figura 4.4.3.e), placas de equinodermo (Figura 4.4.3.a), y algún molusco (Figura 4.4.3.f) y foraminífero (Figura 4.4.3.d). La porosidad de la muestra es selectiva de fábrica, móldica e intergranular (Figura 4.4.3.b.c) y no selectiva de fábrica, tipo “vug”.

El cemento es fundamentalmente de tipo mosaico “drusy” (Figura 4.4.3.c), sus tamaños oscilan entre 0,018-0,03 mm y 0,102-0,066 mm. También se observa mosaico “equant” constituido por cristales de menor tamaño (0,006-0,012 mm), cemento poiquilotópico (Figura 4.4.3.b) y sintaxial. La tinción de la lámina con rojo de alizarina, señala nuevamente la naturaleza calcítica de la caliza (Figura 4.4.3.a).

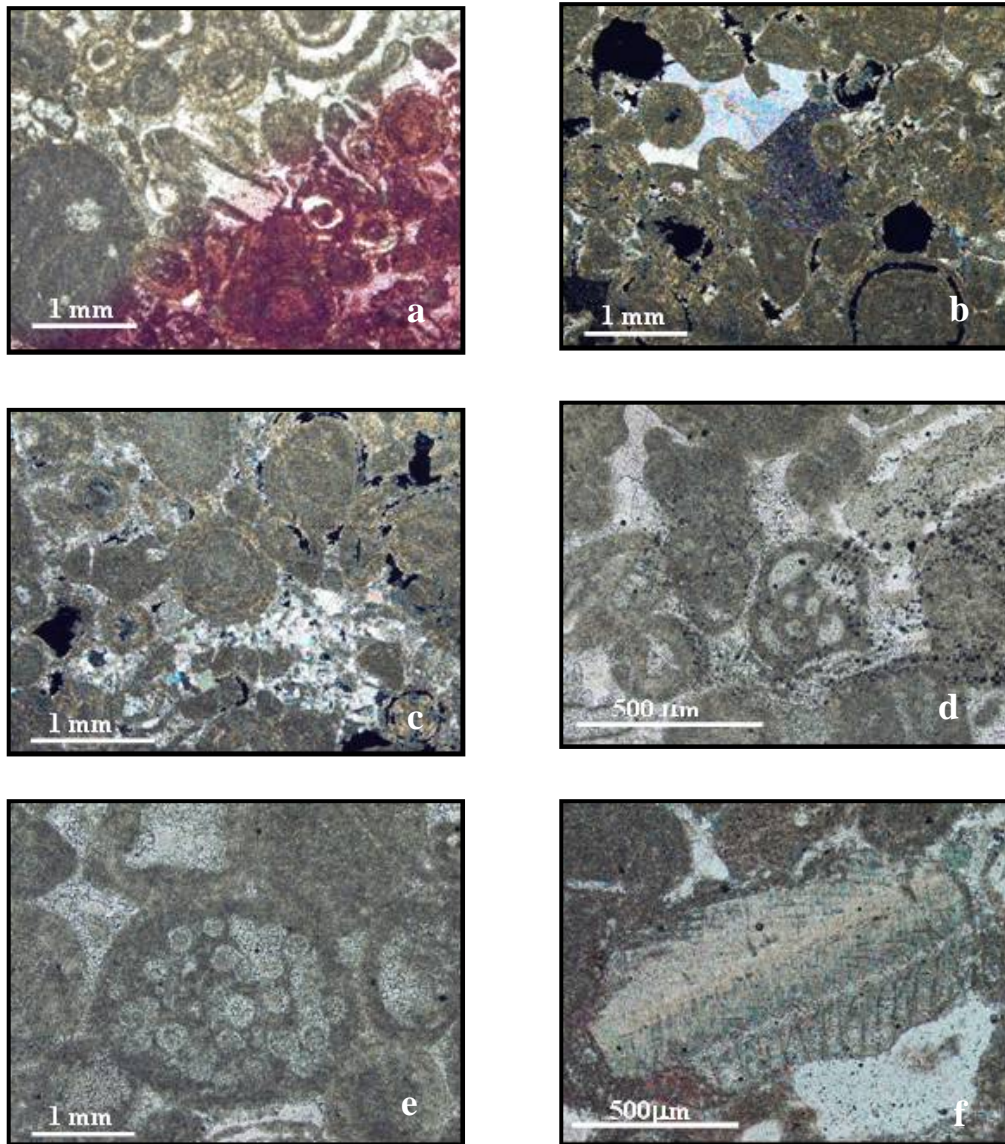


Figura 4.4.3.- Micrografías de la caliza, a) en el centro de la imagen placa de equinodermo parcialmente micritizada rodeada de oolitos, límite de la tinción, x4, N//; b) cemento poiQuitotópico, porosidad móldica y “vug”, x4, NX; c) cemento tipo mosaico “drusy” y porosidad fundamentalmente “vug”, x4, NX; d) foraminíferos, x10, N//; e) brioZoos, x4, N//; f) fragmento de molusco x10, N//

4.4.3. Caracterización físico-hídrica

4.4.3.1. Caracterización física

4.4.3.1.1. Color y brillo

Los principales parámetros cromáticos de la caliza, antes y después de ser impregnada con los dos tratamientos *antigraffiti*, se recogen en la Tabla IV.4.1.

La caliza sin impregnar se caracteriza por su alta luminosidad ($L^* > 90$). Los valores de la coordenada b^* (7,38) y del índice de amarillo ($IA = 11,74$) indican que el tono blanco de la muestra tiende al amarillo.

Los dos *antigraffiti* amarillean ligeramente la superficie de la caliza, al incrementar el valor de la coordenada b^* y del índice de amarillo. La luminosidad desciende y los cambios de la coordenada a^* (eje rojo) son mínimos. Las variaciones de color total que experimentó el sustrato, alcanzaron en ambos casos valores por debajo del umbral de tolerancia ($\Delta E^* = 5$) (6,7), 1,96 y 2,85 unidades, en las tratadas respectivamente, con Protectosil y Ormosil.

Los descensos de luminosidad son similares a los registrados por Toniolo, L. *et al.* (8) sobre la superficie de un mármol impregnado con tratamientos hidro-repelentes, polímeros acrílicos convencionales y fluorados, si bien éstos no amarillean las superficies. En cambio, distintos consolidantes aplicados en dos variedades de caliza de similar porosidad total (aproximadamente 24,8% volumen) (9) provocan la variación de los tres parámetros, L^* , a^* y b^* , en el mismo sentido que los dos *antigraffiti* de este trabajo. En líneas generales, la mayor parte de los consolidantes empleados en ese estudio (9) oscurecen más las superficies y las amarillean casi por igual. Las variaciones de color total (ΔE^*) determinadas en la variedad de caliza con menores tamaños de poros, son superiores a las provocadas por los dos *antigraffiti* utilizados en este trabajo, mientras que las medidas en la caliza que posee poros de mayor diámetro, son inferiores a las registradas en las superficies impregnadas con Ormosil. Únicamente cuando la composición del consolidante es una mezcla de tetraetilsilicato y silano, se registran

menores cambios cromáticos (9), siendo éstos similares o inferiores al determinado en la caliza impregnada con Protectosil. La aplicación de diversos hidro-repelentes sobre la superficies de calizas menos porosas también provoca, en líneas generales, el descenso de luminosidad y el incremento de la cromaticidad (C^*), si bien las variaciones de color total son superiores (10,11).

En relación al brillo de las superficies de la caliza, el tratamiento comercial lo duplica y el Ormosil lo disminuye.

Tabla IV.4.1.- Parámetros cromáticos de la superficie de la caliza sin impregnar, e impregnada con los dos tratamientos, Protectosil (Caliza – P) y Ormosil (Caliza – O)

	L*	a*	b*	C*	h	IB	IA	ΔE^*	UB
Caliza	90,43 ± 0,30	1,32 ± 0,10	7,38 ± 0,11	7,50 ± 0,12	79,84 ± 0,72	41,18 ± 0,84	11,74 ± 0,18	-	9,7 ± 1,5
Caliza - P	88,94 ± 0,33	1,59 ± 0,05	8,63 ± 0,34	8,78 ± 0,33	79,58 ± 0,40	33,34 ± 1,87	13,84 ± 0,54	1,96 ± 0,46	18,3 ± 4,8
Caliza - O	88,24 ± 0,52	1,68 ± 0,11	9,14 ± 1,14	9,29 ± 1,13	79,46 ± 1,18	30,17 ± 5,51	14,71 ± 1,77	2,85 ± 0,14	4,6 ± 1,2

4.4.3.1.2. Porosimetría de mercurio

La porosidad es un factor determinante en el comportamiento hídrico de un material, porque controla la absorción de agua de lluvia, agua libre, la sorción capilar y la permeabilidad al vapor de agua y al aire (10).

La porosidad total (accesible al mercurio) de la caliza es del 11,05% (vol.) y está constituida fundamentalmente por poros de diámetro entre 0,1-1 μm (8,33%) que representan el 75,38% de la porosidad total de la muestra. Le siguen en porcentaje los de diámetro comprendido entre 0,01-0,1 μm , que alcanzan el 12,40% (1,37%), los de tamaño entre 1 y 10 μm , que suman el 5,25% (0,58%) y los mayores de 10 μm casi en la misma proporción (6,97% de la porosidad total) (Tabla IV.4.2.).

Tras la aplicación del tratamiento protector comercial la porosidad media no varía, sin embargo se observa una disminución del porcentaje de poros de diámetro comprendido entre 0,1-0,01 μm .

El Ormosil reduce la porosidad de la caliza una media del 35,87%, (Tabla IV.4.2.), disminuyendo el porcentaje de poros de diámetro inferior a 1 micra (un 32,08% los de diámetro comprendido entre 1 y 0,1 μm y un 9,30% los de tamaño entre 0,1-0,01 μm), al mismo tiempo que aumenta la proporción de los de diámetro superior (Figura 4.4.4.).

Tabla IV.4.2.- Porosidad total y distribución de tamaños de poros de la caliza sin impregnar e impregnada con los dos tratamientos, Protectosil (Caliza – P) y Ormosil (Caliza. – O) (% Volumen)

	Porosidad (% volumen)				
	total	> 10 μm	10-1 μm	1-0,1 μm	0,1-0,01 μm
Caliza	11,05 \pm 1,69 (100%)	0,77 \pm 0,43 (6,97%)	0,58 \pm 0,2 (5,25%)	8,33 \pm 2,2 (75,38%)	1,37 \pm 0,41 (12,40%)
Caliza - P	11,46 \pm 0,34 (100%)	0,42 \pm 0,05 (3,62%)	0,37 \pm 0,12 (3,18%)	9,93 \pm 0,17 (86,64%)	0,75 \pm 0 (6,54%)
Caliza - O	7,09 \pm 1,75 (100%)	1,23 \pm 0,58 (17,35%)	2,58 \pm 2,31 (36,39%)	3,07 \pm 4,34 (43,30%)	0,22 \pm 0,30 (3,10%)

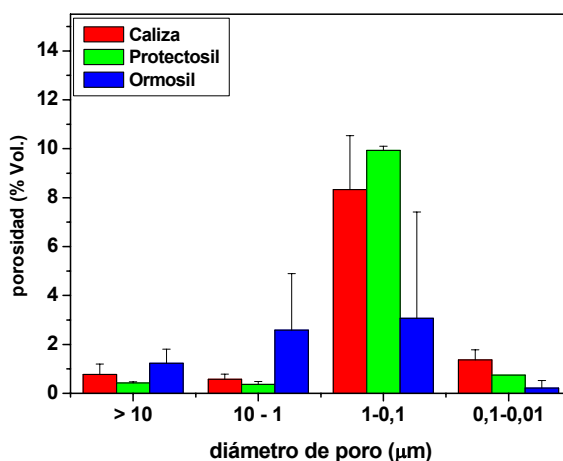


Figura 4.4.4.- Distribución de tamaño de poros de la caliza sin tratar (barras rojas) y tras la aplicación de los antigraffiti, Protectosil (barras verdes) y Ormosil (barras azules)

4.4.3.2. Caracterización hídrica

4.4.3.2.1. Porosidad accesible al agua y coeficiente de saturación

En la Tabla IV.4.3. se presentan los valores de porosidad accesible al agua (% volumen) y coeficiente de saturación (% peso) de la caliza antes y después de su impregnación con los *antigraffiti*.

La porosidad accesible al agua de la caliza, del 7,01% en volumen (Tabla IV.4.3.), es inferior a la determinada por porosimetría de mercurio, como también se ha observado en otras variedades de caliza (12). Tras la aplicación del *antigraffiti* fluorado no experimenta variación significativa, indicando la incapacidad del tratamiento protector para penetrar en los poros del material (13). Por contra el Ormosil si modifica la porosidad accesible al agua del material pétreo (descenso del 13%) y el coeficiente de saturación, al ocupar parte del sistema poroso de la caliza.

Tabla IV.4.3.- Porosidad accesible al agua (% volumen) y coeficiente de saturación (% masa) de la caliza antes y después de la aplicación de los antigraffiti, Protectosil (Caliza – P) y Ormosil (Caliza - O)

	Porosidad accesible al agua (% volumen)	Coeficiente de saturación (% masa)
Caliza	7,01 ± 0,16	4,52 ± 1,16
Caliza - P	7,14 ± 0,21	5,99 ± 0,62
Caliza - O	6,13 ± 0,20	3,40 ± 0,37

4.4.3.2.2. Permeabilidad al vapor de agua

De los dos tratamientos *antigraffiti*, es el Ormosil el que provoca un mayor descenso de permeabilidad al vapor de agua de la caliza (29,4%) (Tabla IV.4.4.), sin embargo el inducido por el Protectosil es también muy superior a los determinados por Zielecka, M. *et al.* (14) en una caliza tras la aplicación de tratamientos protectores a base de siloxanos puros e interpenetrados, con fluoropolímeros, poliolefinas o resinas acrílicas (descenso máximo del 6,7%). No obstante, en relación a otro tipo de

tratamientos hidro-repelentes **(10,15)**, estos resultados son más satisfactorios, si bien estas comparaciones no son estrictas, debido a los diferentes métodos de aplicación de los productos empleados. La presencia de F por tanto, no induce un descenso más acusado de la permeabilidad al vapor de agua del material, a diferencia de lo observado por Benedetti, E. *et al.* **(16)** en un mármol tratado con polímeros acrílicos con y sin flúor. Además estos mismos autores en una calcarenita, obtienen resultados similares independientemente de la presencia o ausencia de F en el polímero protector.

Tabla IV.4.4.- Permeabilidad al vapor de agua de la caliza y descenso de permeabilidad de las muestras tratadas con Protectosil (Caliza – P) y Ormosil (Caliza – O)

Caliza	Caliza - P	Caliza - O
$\delta \cdot 10^{-12}$ (kg/ m s Pa)	descenso %	
6,82 ± 1,51	16,16 ± 5,12	29,40 ± 1,73

4.4.3.2.3. Ensayo de absorción de agua a baja presión

Se determinó la cantidad de agua absorbida a baja presión por la superficie del material pétreo, antes y después de aplicar los dos tratamientos protectores para establecer su eficacia hidrofugante. En la Figura 4.4.5. se representan los valores de agua absorbida a distintos tiempos por los tres tipos de superficies. A los 60 minutos la caliza absorbe 2,67 kg/m² h. Tras impregnar el material con Protectosil y Ormosil la cantidad de agua absorbida desciende hasta 1,26 kg/m²h (reducción del 52,81%) y 0,44 kg/m²h (descenso del 83,52%), respectivamente. Este último valor está próximo al considerado característico de superficies bien hidrofugadas (0,35 kg/m² h) **(17)**.

La evolución de la hidro-repelencia de las superficies tratadas se ha determinado a partir de la determinación del porcentaje de protección (RP %, **(8)**), también definido como índice de eficiencia del tratamiento **(18)**, en cada uno de los intervalos de tiempo (Tabla IV.4.5.).

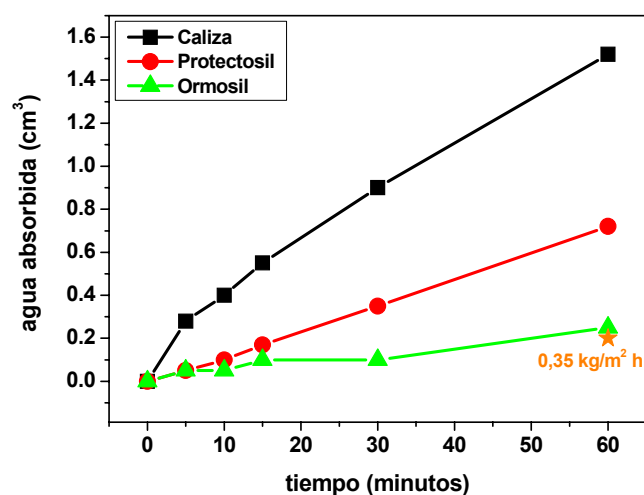


Figura 4.4.5.- Evolución con el tiempo de la cantidad de agua absorbida por la superficie de la caliza, antes y después de ser tratada con los antigraniti

Tabla IV.4.5.- Porcentajes de protección en los distintos intervalos de tiempo (ensayo de la pipa)

	tiempo (minutos)	5	10	15	30	60
Protectosil	RP %	82,14	75	69,09	61,11	52,63
Ormosil		82,14	87,5	81,82	88,89	83,55

Los resultados, expresados en la Tabla IV.4.5., señalan que la eficacia hidrofugante del Ormosil se mantiene a lo largo del tiempo de ejecución del ensayo (1 hora), mientras que la del Protectosil disminuye cerca de un 30%.

4.4.3.2.4. Ensayo de absorción de la gota

Los resultados del ensayo de la gota (Tabla IV.4.6.) indican que los dos tratamientos proporcionan a la caliza la máxima hidro-repelencia.

Tabla IV.4.6.- Porcentajes de agua repelida y absorbida por la superficie de la caliza, impregnada con los dos antigraffiti, Protectosil (Caliza – P) y Ormosil (Caliza – O)

Tipo de superficie	% H ₂ O absorbida	% H ₂ O repelida
Caliza - P	0	100
Caliza - O	0	100

4.4.3.2.5. Ángulo de contacto y rugosidad

La determinación de los ángulos de contacto dinámico de avance y retroceso del material pétreo antes y después de su impregnación, también permite evaluar la eficacia hidrofugante de los tratamientos protectores (19-21).

El ángulo de avance de la caliza, $62,02 \pm 9,46^\circ$ (Tabla IV.4.7.), que se correlaciona con la porción de superficie más hidrofóbica (19), aumenta con las dos impregnaciones, siendo el valor determinado en la probeta recubierta de Ormosil ($\theta_a = 118,01 \pm 4,41^\circ$) ligeramente superior. Sucede lo contrario con el de retroceso, menor de los ángulos de contacto relacionado con las zonas de mayor energía donde se produce la absorción de agua (19), del que se obtienen valores más elevados en la probeta tratada con Protectosil ($\theta_r = 62,82 \pm 5,75^\circ$), y que en la muestra sin impregnar no se han podido determinar debido a la absorción de agua que experimenta el material, revelando nuevamente la capacidad hidrofugante de ambos tratamientos, ya puesta de manifiesto en los ensayos de absorción de agua a baja presión (pipa) y de la gota.

El ángulo de avance de la muestra sin impregnar, es elevado si se compara con variedades calizas menos porosas que la “Blanco Paloma” (10) ($\theta_a = 42$ y 49° en muestras con una porosidad (Hg) del 4,73 y del 6,61%, respectivamente). En relación al incremento que experimenta tras la aplicación de ambos *antigraffiti*, este es superior al observado tras la aplicación de tratamientos hidrofugantes en sentido estricto (ceras microcristalinas, oligosiloxanos, metiletoxi-polisiloxanos) o similar (siloxanos mezclados con cal o con ceras microcristalinas).

Tabla IV.4.7.- Ángulo de contacto dinámico de avance (θ_a) y retroceso (θ_r), histéresis (θ_h), (en grados) y rugosidad (R_a , μm) de la caliza sin impregnar e impregnada con los dos antigraffiti, Protectosil (Caliza – P) y Ormosil (Caliza – O)

	θ_a (°)	θ_r (°)	θ_h (°)	R_a (μm)
Caliza	62,02 \pm 9,46	s.d.	s.d.	1,89 \pm 0,41
Caliza - P	102,60 \pm 7,12	62,82 \pm 5,75	40,01 \pm 2,12	1,24 \pm 0,33
Caliza - O	118,01 \pm 4,41	48,14 \pm 9,97	69,88 \pm 14,33	1,24 \pm 1,65

s.d. sin determinar

La alta dispersión de las medidas de los ángulos es producto fundamentalmente, de las heterogeneidades superficiales, la porosidad y rugosidad de las muestras (20).

4.4.3.2.6. Análisis comparativo de los diversos métodos de medida de hidro-repelenia

Las medidas de absorción de agua a baja presión (apartado 4.4.3.2.3), indican que ambos tratamientos protectores confieren propiedades hidrofugantes a la superficie de la caliza, siendo el Ormosil el que tiene un comportamiento más destacado. (Los resultados de porosidad (accesible al agua y de intrusión de mercurio) y saturación señalan su mayor capacidad para rellenar los poros del material).

En relación a las determinaciones de los ángulos de contacto, que caracterizan también la hidro-repelenia de un material, los valores de avance y retroceso obtenidos resultan ciertamente contradictorios. Así, en las probetas de caliza impregnadas con Ormosil se han obtenido mayores ángulos de avance, mientras que en las recubiertas con Protectosil el valor medio del de retroceso es superior (apartado 4.4.3.2.5.), como por ejemplo también sucede en el mortero de cemento (apartado 4.2.3.2.5.).

Tal y como señala la literatura, los valores del ángulo de contacto de avance y retroceso son difíciles de interpretar en términos de eficacia hidrofugante (8,20,21). Sin embargo el grado de protección se puede verificar a través de la determinación de la absorción de agua por capilaridad, medida que se correlaciona de forma directa con el ángulo de contacto de retroceso (19), mientras que con el ángulo estático o de avance no

existe una correspondencia significativa (8). Por tanto, atendiendo a estas consideraciones, y a las previas (apartado 4.2.3.2.6.) en las que se ha señalado que el ángulo de contacto representa la hidro-repelencia instantánea, es posible señalar que sobre la superficie de la caliza el tratamiento fluorado es mejor hidrofugante a corto plazo, sin bien su menor capacidad para sellar la porosidad del sustrato, hace que a largo plazo la protección frente a la absorción de agua sea menos efectiva que la proporcionada por el Ormosil.

El ensayo de la gota no es una buena herramienta para evaluar cual de los dos *antigraffiti* presenta un mejor comportamiento hidrofugante sobre la superficie del material pétreo (apartado 4.4.3.2.4.), ya que en ambos casos la hidro-repelencia determinada es la máxima.

4.4.4. Determinación de la profundidad de penetración de los tratamientos protectores

4.4.4.1. BSE/EDX

Tradicionalmente se emplean las imágenes de microscopía electrónica (SE) para señalar la profundidad de penetración de tratamientos protectores en distintos materiales de construcción (9,10,22,23).

En la Figura 4.4.6. se muestra una sección transversal a la superficie impregnada, donde se observa como el tratamiento fluorado se distribuye por la superficie de la muestra. Sin embargo, no siempre se distinguen a través de las imágenes SEM variaciones morfológicas significativas, que permitan determinar el grado de penetración de los tratamientos en una matriz porosa, como ha sucedido en la mayor parte de los materiales de construcción objeto de este estudio. Por este motivo, para lograr un análisis comparativo de la profundidad alcanzada por el *antigraffiti* fluorado en los distintos sustratos, se ha realizado un “mapping” del contenido en F a lo largo de una sección de la muestra (21) (impregnación por inmersión, 1 minuto) (Figura 4.4.7.)

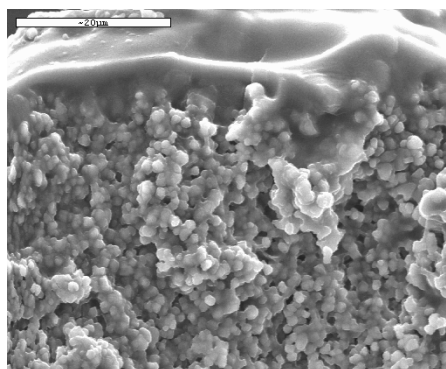


Figura 4.4.6.- Micrografía SEM de de la sección perpendicular a la superficie de aplicación del tratamiento fluorado

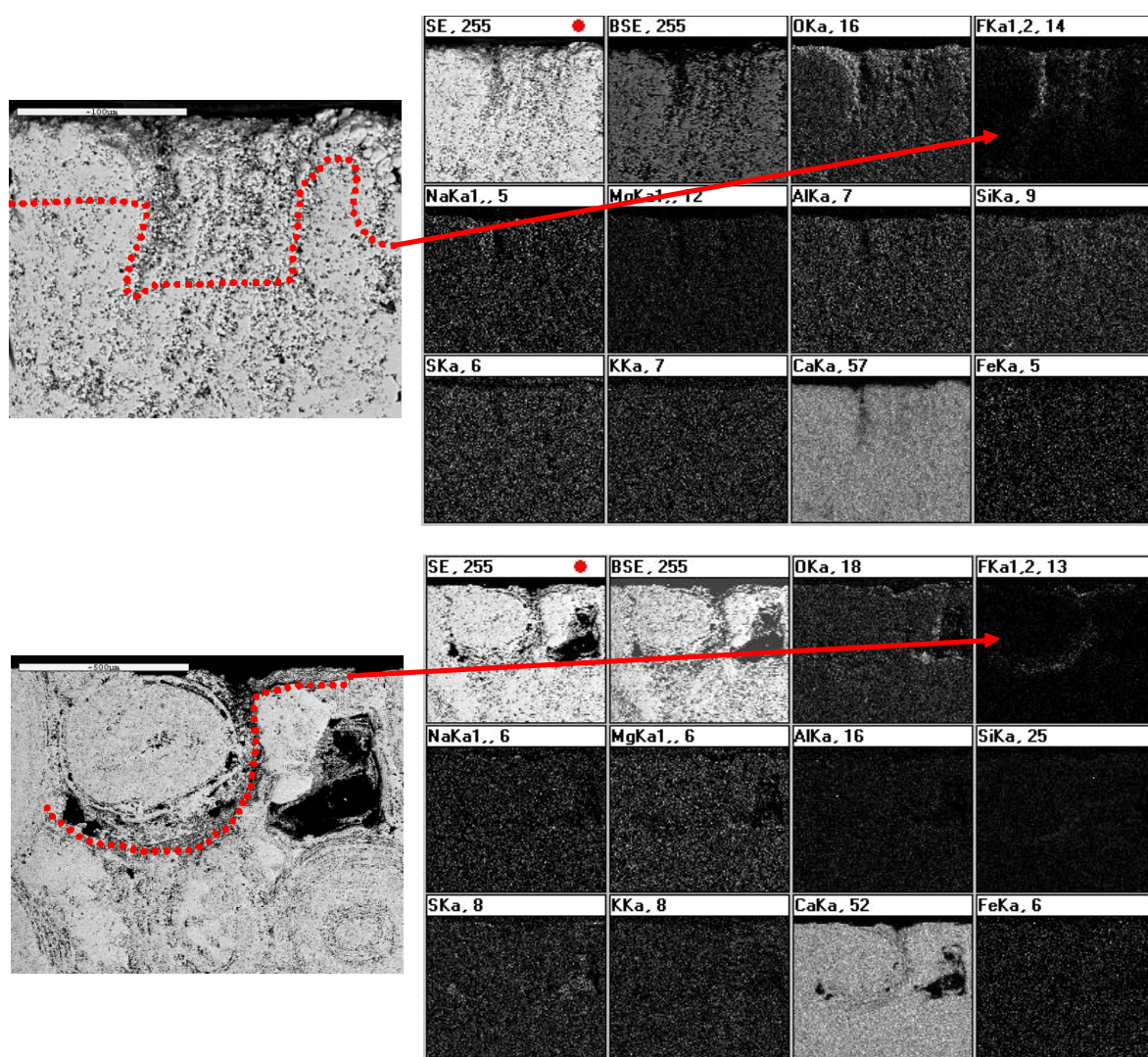


Figura 4.4.7.- Micrografías de una sección transversal de la caliza, junto con “mapping” de distintos átomos, incluido el flúor

La profundidad de penetración alcanzada por este tratamiento es heterogénea, en función de la porosidad del material. Así, la mínima se sitúa en torno a las 50 μm (Figura 4.4.7, superior), mientras que en áreas más porosas del substrato alcanza las 100 micras (Figura 4.4.7, superior), e incluso las supera (500 μm) (Figura 4.4.7, inferior).

De forma análoga no se ha podido determinar la profundidad de penetración del Ormosil, dado el bajo contenido en Zr del tratamiento (% atómico = 1,4, EDX).

4.4.4.2. Raman

Tampoco ha sido posible a través de espectroscopía Raman analizar la distribución de los tratamientos en profundidad, al no detectarse su presencia debido a la fluorescencia de la muestra. En la Figura 4.4.8. se recogen los espectros de la superficie de la caliza sin impregnar e impregnada, en los que únicamente se detectan las bandas de la calcita a 1087, 712 y 283 cm^{-1} .

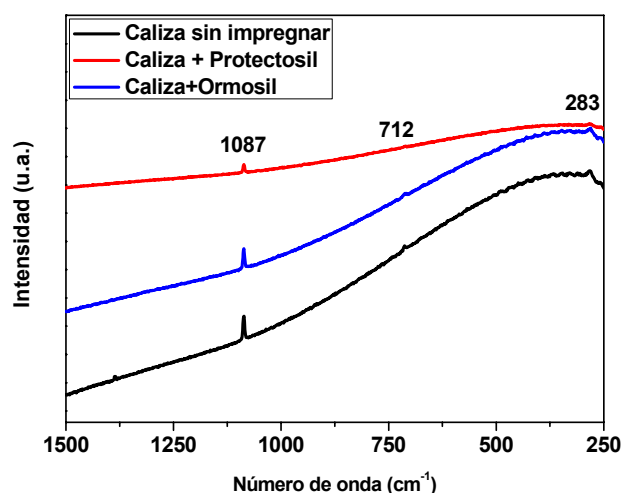


Figura 4.4.8.-. Espectros Raman de la superficie de la caliza sin tratar y tratada con los dos antigraffiti, Protectosil y Ormosil

4.4.5. Estudio de la interacción del substrato en polvo con los tratamientos

4.4.5.1. FTIR

Muestras de la caliza en polvo impregnadas con los *antigraffiti*, fueron caracterizadas, a través de espectroscopía de absorción infrarroja. La presencia de los

tratamientos sólo es visible en los espectros del material tratado con los productos concentrados (75% vol.), un mayor grado de dilución los hace imperceptibles (Figura 4.4.9.).

La posición y forma de las bandas fundamentales, tanto de la caliza como de los tratamientos, no se modifica en los espectros de las mezclas substrato-*antigraffiti*, ni se observa la aparición de nuevas bandas de vibración características del enlace Si-O-Ca, en el intervalo 800-950 cm^{-1} , que permitan establecer la existencia de algún tipo de interacción química entre ambos (Figura 4.4.9.).

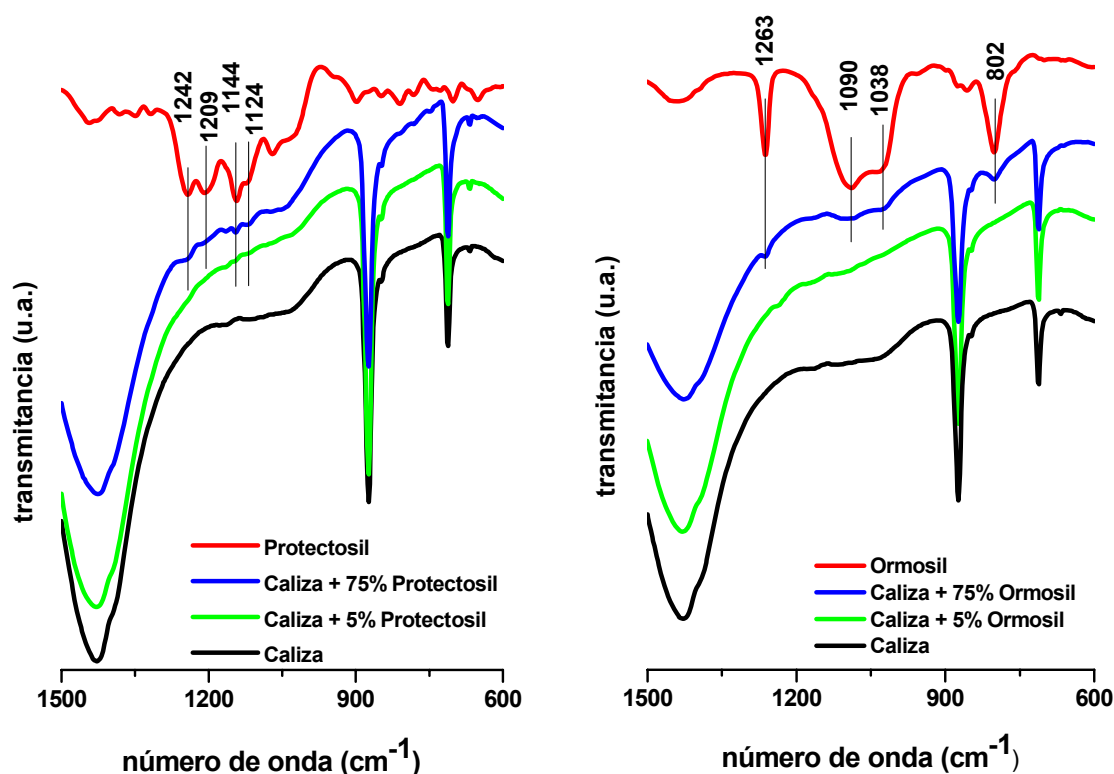


Figura 4.4.9.- Espectros infrarrojos de la caliza impregnada con distintos grados de dilución (5 y 75%) de los *antigraffiti*, Protectosil (izquierda) y Ormosil (derecha), junto con los del substrato y tratamientos, a modo de referencia

4.4.5.2. Análisis termogravimétrico y de flujo de calor

En la Figura 4.4.10. se muestran las curvas TG, DTG y de flujo de calor, de la caliza antes y después de ser impregnada con los dos tratamientos *antigraffiti* (5 y 75% en volumen, en sus respectivos disolventes).

El termograma de la caliza sin impregnar se caracteriza por un inicio de pérdida de masa de la muestra a partir de 619°C, producto del desprendimiento de CO₂ de la calcita (**24**), que se completa alrededor de los 791°C (Figura 4.4.10.). Únicamente la aplicación de Protectosil concentrado (75%) provoca la aparición de nueva inflexión en la curva TG, en torno a los 400°C, asociada a la descomposición de las unidades fluorocarbonadas del tratamiento (Figura 4.4.10. y Tabla IV.4.8.). En el resto de curvas TG (caliza impregnada con Ormosil al 5 y 75%, y Protectosil al 5%), apenas se detectan diferencias significativas en relación a la del sustrato sin tratar (Tabla IV.4.8.).

La curva de flujo de calor (DSC) de la muestra impregnada con el Protectosil concentrado (75%), muestra importantes cambios en relación a la del material de referencia (Figura 4.4.10.). Así, junto a la señal endotérmica característica de la descomposición de la caliza a 769°C (762°C en el material impregnado), aparecen dos nuevas señales también endotérmicas, una a menor (733°C) y otra a mayor temperatura (804°C), que llevan asociados máximos de pérdida de masa (Figura 4.4.10.).

La primera señal (733°C) se asocia a la interacción del sustrato y tratamiento, bien química o bien producida en el transcurso del ensayo por efecto de la temperatura. Se ha comprobado como la incorporación de un 5% en masa de CaF₂ al carbonato cálcico también produce un descenso de la temperatura de descarbonatación (Figura 4.4.10.), por la difusión de F en la estructura de la caliza, lo que disminuye su presión de vapor. El Protectosil sometido al ensayo térmico en atmósfera de aire (apartado 4.1.3.) se descompone y volatiliza entre 170 y 434°C, perdiendo en este intervalo el 80% de su masa y un 8,2% hasta 608°C. Parece pues difícil que a temperaturas tan bajas el F en fase vapor difunda en la caliza sólida y pueda producir la modificación descrita. Así pues, los cambios en la curva DSC del sustrato se podrían asignar a la existencia de interacciones de tipo químico entre el tratamiento y la caliza.

La impregnación del material pétreo con el Ormosil más diluido (5%) no modifica la forma de la curva de flujo de calor, únicamente retrasa la aparición de la señal endotérmica de descomposición (de 769 a 777°C). La mayor concentración de este tratamiento (75%) provoca además, la aparición de dos nuevos picos exotérmicos a 384

y 545°C, característicos de la oxidación de las unidades carbonadas del gel (en la curva de flujo de calor del tratamiento (apartado 4.4.3.) aparecen a 440, 523 y 537°C).

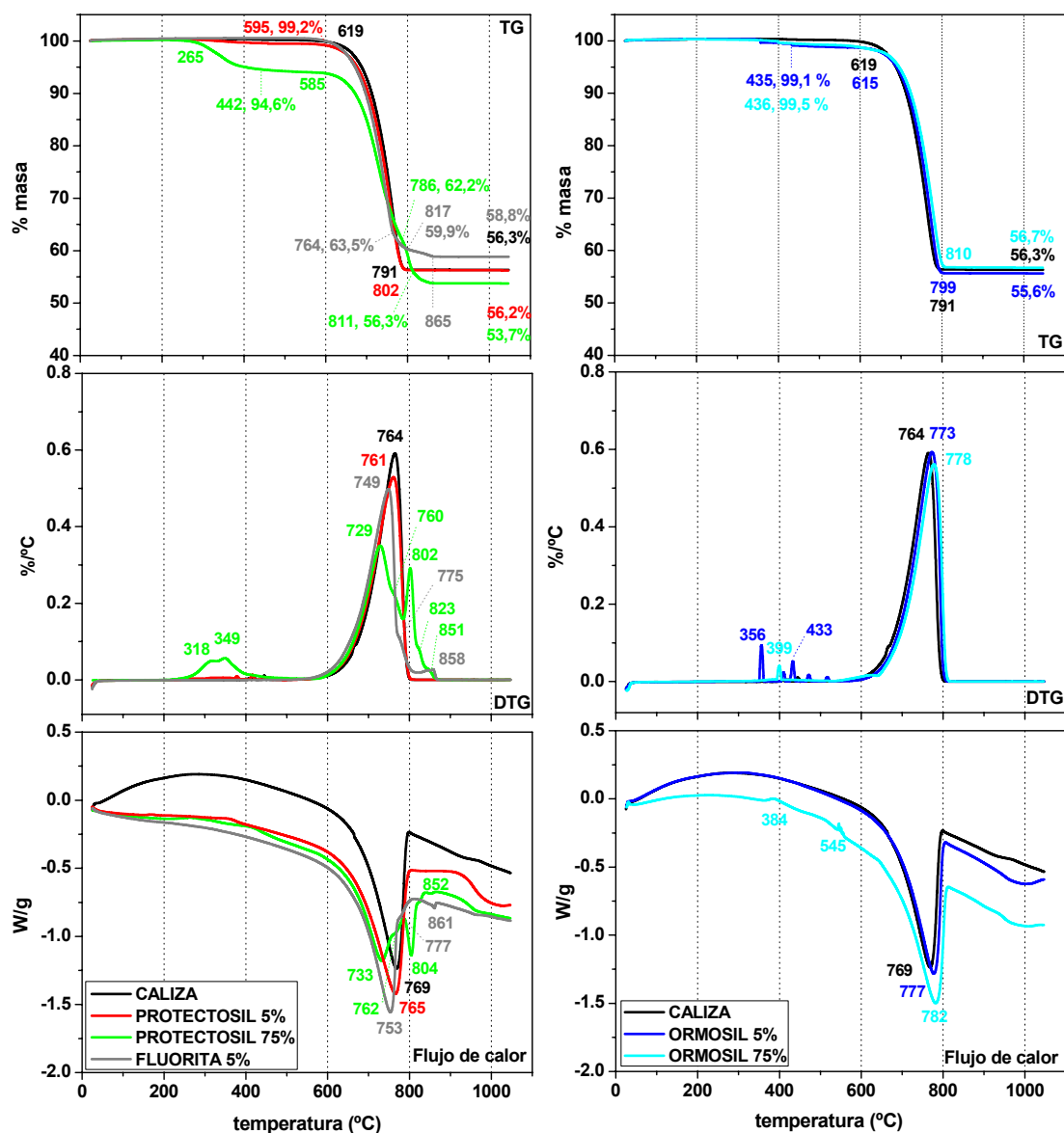


Figura 4.4.10.- Curvas, de arriba a abajo, TG, DTG y DSC de la caliza sin impregnar, e impregnada con distintos porcentajes de los dos tratamientos antigraffiti (5% y 75% de antigraffiti disuelto en su respectivos disolventes), Protectosil (izquierda) y Ormosil (derecha). Fluorita 5% = 95% CaCO_3 + 5% en peso de CaF_2

Sólo la aplicación de Protectosil concentrado provoca un incremento significativo de la pérdida de masa del material pétreo (Tabla IV.4.8.), que se podría relacionar con una mayor cantidad de *antigraffiti* depositado sobre las partículas de caliza. Esta determinación, a partir la pérdida de masa que experimentan las muestras

tratadas hasta los 600°C (a partir de esta temperatura se inicia la descomposición del carbonato), sin embargo, conduciría a resultados erróneos, por la existencia de interacción entre sustrato y tratamiento.

Además el análisis de la superficie específica BET, presentado en el próximo apartado (4.4.5.3.), señala la mayor capacidad del Ormosil, y no del Protectosil, para recubrir el material. Por tanto, el incremento de la pérdida de masa experimentado por la caliza tratada con Protectosil concentrado, se asociaría a la existencia de un producto de la reacción entre el sustrato y el tratamiento.

Las variaciones termogravimétricas de las muestras de caliza impregnadas con Ormosil hasta los 600°C (Tabla IV.4.8.), no permiten señalar que un menor grado de dilución del tratamiento recubre más eficientemente las partículas del material. Sin embargo, el análisis BET (apartado 4.4.5.3.) y la determinación de las energías específicas de las muestras impregnadas (apartado 4.4.7.1.), indican que obviamente cuanto mayor es la cantidad de producto aplicado, mayor es su grado de recubrimiento.

Tabla IV.4.8.- Porcentajes de pérdida de masa de la caliza, antes y después de ser impregnada con los dos tratamientos antigraffiti, Protectosil y Ormosil (5 y 75% en volumen de los tratamientos, en sus respectivos disolventes)

°C		Caliza	5% P	75% P	5% CaF ₂	Protectosil	5% O	75% O	Ormosil
25-100	H₂O	0	0	0	0	3,66	0	0	0,71
100-200	OH	0	0	0	0	4,32	0	0	2,05
200-400	OH	0	0,29	4,95	0	66,75	0,34	0,32	9,42
400-600	OH	0,13	0,54	1,24	0,02	20,49	0,96	0,89	40,14
600-1047	CO₂	43,54	42,93	40,07	41,16	0,43	43,07	42,08	0,48
Total		43,67	43,76	46,26	41,18	95,65	44,37	43,29	52,8

4.4.5.3. BET

Los resultados de adsorción de N_2 de las muestras de caliza impregnada y sin impregnar se muestran en la Figura 4.4.11. La superficie específica de la caliza, $1,14 \text{ m}^2/\text{g}$, disminuye ligeramente con la aplicación del Protectosil más diluido (5%), $0,87 \text{ m}^2/\text{g}$, mientras que la mayor concentración de este producto (75%), provoca un acusado descenso del área BET ($0,15 \text{ m}^2/\text{g}$). El Ormosil más diluido también induce un cambio significativo ($0,31 \text{ m}^2/\text{g}$). La impregnación de la caliza con mayor cantidad de producto (75%) no ha permitido en cambio, obtener el valor de este parámetro, ya de por sí bajo con la aplicación del mismo más diluido.

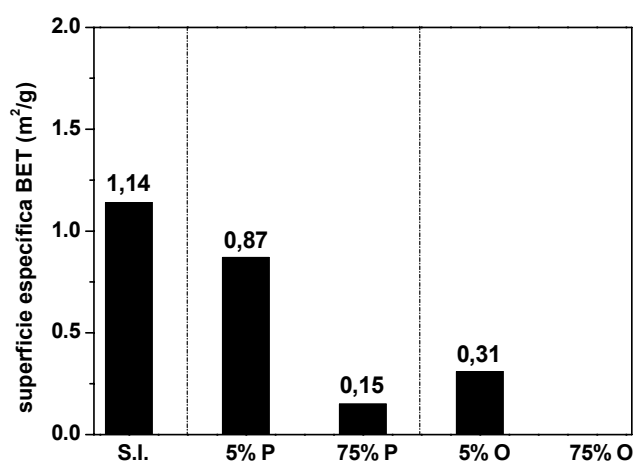


Figura 4.4.11.- Superficie específica BET (m^2/g) de la caliza sin impregnar (S.I.) y después de ser tratada con distintos porcentajes (5 y 75%) de los tratamientos antigraffiti (P = Protectosil y O = Ormosil)

Como se ha señalado en el capítulo experimental, la dilución de los dos tratamientos en sus respectivos disolventes es la misma (5 y 75%), no así la de partida de los propios productos (15% de residuo activo en el caso del Protectosil y 25% en el Ormosil). Además las condiciones de impregnación difieren, así la relación substrato/*antigraffiti* es igual $1\text{g}/25\text{cm}^3$ cuando se aplica Protectosil y aumenta ($1\text{g}/10\text{cm}^3$) en el caso del Ormosil, por lo que difiere la cantidad de producto aplicado. Así por cada gramo de caliza en polvo, se añaden $18,75 \text{ cm}^3$ (75%) y $1,25 \text{ cm}^3$ (5%) de Protectosil y $7,5$ (75%) y $0,5 \text{ cm}^3$ (5%) de Ormosil, lo que equivale, considerando el residuo activo, a $2,8$ y $0,19 \text{ cm}^3$ de Protectosil y a $1,87$ y $0,13 \text{ cm}^3$ de Ormosil. Aún cuando los resultados no son estrictamente comparables (tamaño de la molécula), estos

datos permiten señalar la mayor capacidad del Ormosil para modificar las características microestructurales de la caliza, como también se observa en los gráficos distribución porosimétrica (Figura 4.4.12.).

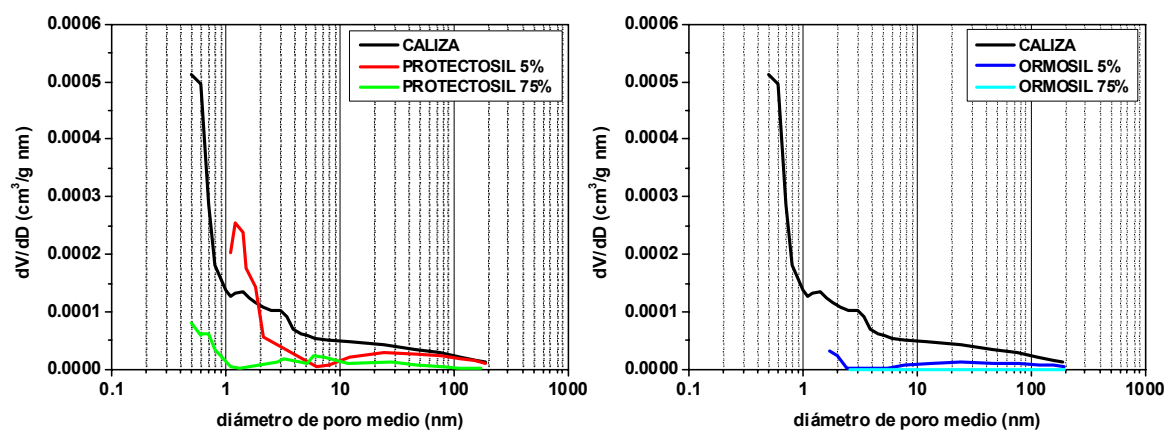


Figura 4.4.12.- Distribución de tamaños de poros de la caliza antes y después de ser impregnada con distintas proporciones de los tratamientos antigraffiti

La mayor parte de los poros de las partículas de caliza (250-425 μm), tienen un diámetro comprendido entre 0,6 y 1 nm (Figura 4.4.12.). Como indicaban los descensos de la superficie específica (Figura 4.4.11.), la proporción de poros más finos disminuye con las impregnaciones. El Protectosil más diluido rellena completamente los de diámetro inferior a 1 nm y ocluye parcialmente los de tamaño superior, mientras que un incremento del grado de concentración impide sellar los más pequeños. El Ormosil disminuye en cambio la porosidad más eficazmente, casi por completo, cuando se aplica menos concentrado, y completamente, cuando se impregna menos diluido.

4.4.5.4. RMN

Los espectros de resonancia magnética de núcleos de ^{29}Si (Figura 4.4.13.) permiten señalar únicamente la presencia de los tratamientos protectores en las muestras recubiertas, ya que la caliza sin tratar apenas contiene fases con silicatos (DRX, apartado 4.4.1.1.). En los de las partículas de caliza impregnadas con Ormosil (5 y 75%) sólo se distingue la señal más intensa del tratamiento a aproximadamente -22 ppm (D^2 , $\text{R}_2\text{Si}(\text{OSi})_2$). La ausencia de cambios en la anchura y posición de la resonancia señala la

débil o nula interacción entre sustrato y tratamiento. En el caso del material tratado con Protectosil (al 75%), se observa un desplazamiento significativo (3 ppm) de la señal característica de las unidades T^3 del polímero ($R'Si(OSi)_3$), que pese a la baja relación señal/ruido del espectro indica la existencia de interacción caliza/*antigraffiti* (la intensidad del espectro de la mezcla con Protectosil al 75% es superior a la del tratamiento aunque sea más ruidoso), previamente puesta de manifiesto por el análisis de flujo de calor (apartado 4.4.5.2.).

El espectro de resonancia magnética ^{19}F del Protectosil no se modifica cuando éste se mezcla con polvo del material pétreo (Figura 4.4.14.).

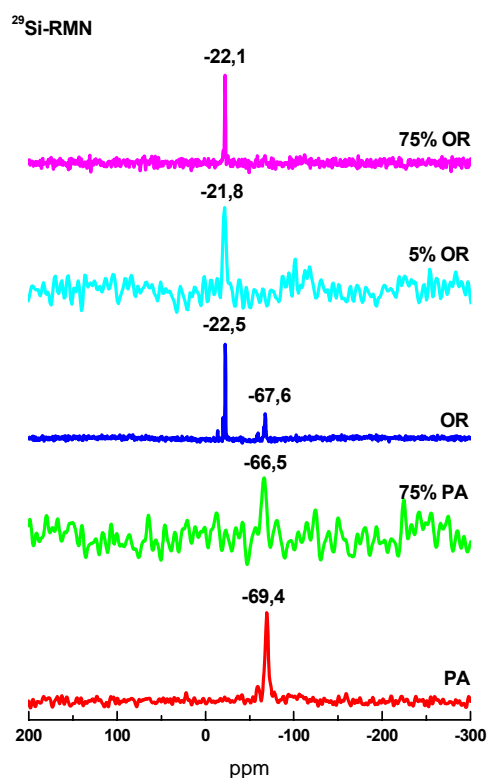


Figura 4.4.13.- Espectros ^{29}Si RMN, de abajo a arriba, de la caliza, del Protectosil, de la caliza + Protectosil (75%), del Ormosil, de la caliza + Ormosil (5%) y de la caliza + Ormosil (75%)

Se caracteriza el espectro ^{13}C RMN de la caliza por la presencia de una única resonancia a 168,2 ppm (**25**) (Figura 4.4.15.). Tras la impregnación del material pétreo con Protectosil, se registran las señales correspondientes a las unidades fluorocarbonadas (entre aproximadamente 110-118 ppm), mientras que la intensidad de

las restantes resonancias del tratamiento (en torno a 24,3 ppm) aparece disminuida (señal ensanchada), si bien la intensidad relativa entre los dos grupos de señales no se modifica, indicando que los cambios observados en estas últimas están relacionados con la poca cantidad de *antigraffiti* depositado sobre el material (de acuerdo a termogravimetría un 5%).

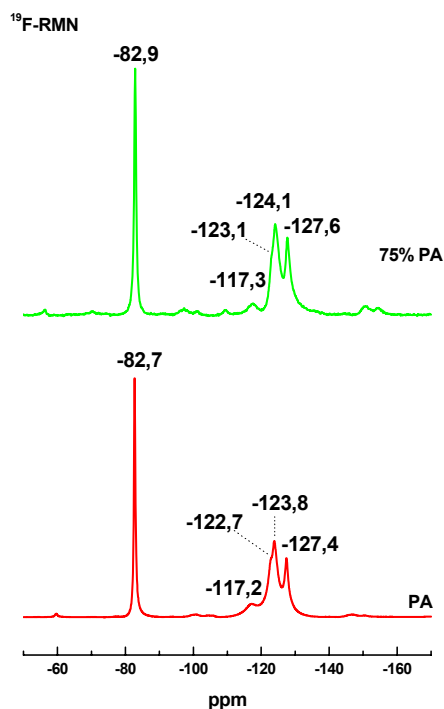


Figura 4.4.14.-Espectros ^{19}F RMN del Protectosil (abajo) y de la caliza impregnada con este mismo tratamiento (arriba)

El Ormosil más diluido no se detecta en el espectro de la mezcla a diferencia del producto concentrado, en el que el ligero desplazamiento de la señal de los grupos CH_3 unidos al Si, de 0,8 a 0,5 ppm, observado anteriormente en otros substratos (pasta de cemento y mortero de cal) no permite establecer la existencia de algún tipo de interacción (Figura 4.4.15.).

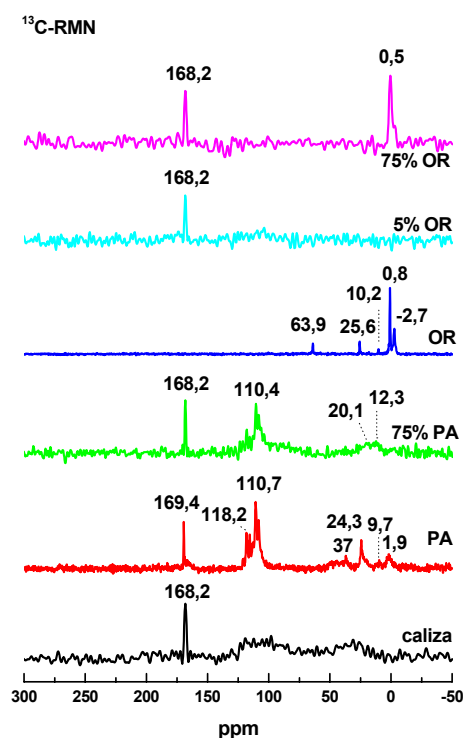


Figura 4.4.15.- Espectros ¹³C RMN, de abajo a arriba, de la caliza, del Protectosil, de la caliza + Protectosil (75%), del Ormosil, de la caliza + Ormosil (5%) y de la caliza + Ormosil (75%)

El espectro ¹H RMN de la caliza (Figura 4.4.16.) está dominado por un pico a 5 ppm característico del agua fuertemente asociada. La señal a 1,4 ppm se asigna a los grupos hidroxilo en sitios de defecto de la calcita (26,27), al igual que la pequeña señal a -0,1 ppm. Prueba de que la muestra no está totalmente seca es la señal a -4,2 ppm, correspondiente al agua adsorbida (26). En el espectro de la caliza con Protectosil al 75% (Figura 4.4.16.), las señales del tratamiento se solapan con las del substrato, si bien la resonancia a 8 ppm del primero además de ensancharse, se desplaza hacia valores más ácidos. Este cambio significativo junto con el desplazamiento de la señal Si-OH de 5,7 a 6,2 ppm, señalan que el anclaje del *antigraffiti* al material pétreo a través de estos últimos grupos perturba la señal de las cadenas con grupos amido.

El espectro de resonancia del protón del material pétreo impregnado con Ormosil al 5% (Figura 4.4.16.) revela el desplazamiento y ensanchamiento de la principal señal del Ormosil de -0,5 ppm a 0,2 ppm. Este mismo fenómeno que también se manifiesta cuando la cantidad de *antigraffiti* que se añade al substrato es muy

superior, ha sido observado en otros materiales de construcción (pasta de cemento, mortero de cal, etc.), siendo atribuido a la heterogeneidad de la mezcla y no a la existencia de algún tipo de interacción sustrato/tratamiento.

Cuando la concentración de *antigraffiti* (Ormosil) es mayor (Figura 4.4.16.), apenas se detecta la resonancia más intensa de núcleos ^1H del material pétreo (5 ppm), a diferencia de la muestra impregnada con Ormosil al 5%, indicando el mayor grado de recubrimiento alcanzado por las partículas analizadas.

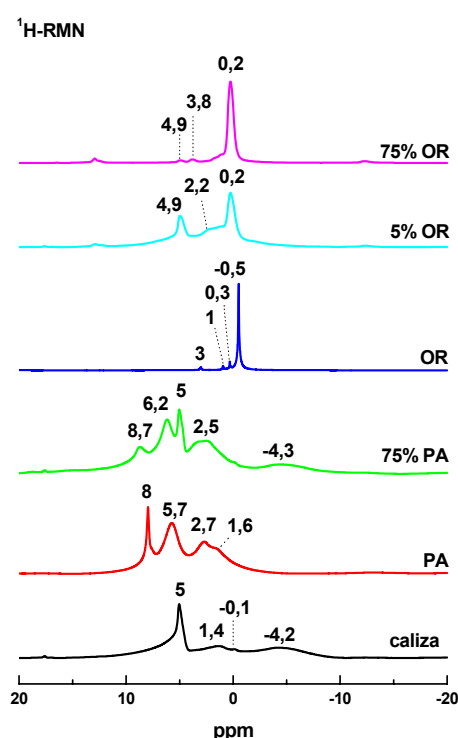


Figura 4.4.16.- Espectros ^1H RMN, de abajo a arriba, de la caliza, del Protectosil, de la caliza + Protectosil (75%), del Ormosil, de la caliza + Ormosil (5%) y de la caliza + Ormosil (75%)

4.4.6. Evaluación de la protección *antigraffiti*

4.4.6.1. Coordenadas cromáticas

Tras la limpieza de las pintadas realizadas sobre la superficie de la caliza protegida con los dos *antigraffiti*, es evidente la presencia de pintura en los poros del

material, si bien la mayor parte se ha podido eliminar. A simple vista no se observan diferencias significativas en el grado de limpieza de las probetas tras completarse los distintos ciclos (4 en total) (Figura 4.4.17.), señalando que ambos tratamientos conservan su efecto, al tratarse de *antigraffiti* permanentes.

Los protectores a base de ceras, como el ensayado sobre una biocalcarenita por Moropoulou, A. *et al.* (28), dejan de ser efectivos en un segundo episodio de limpieza (sacrificables), mientras que un poliuretano *antigraffiti*, aplicado sobre la superficie anterior, resiste hasta tres ciclos (máximo ensayado).

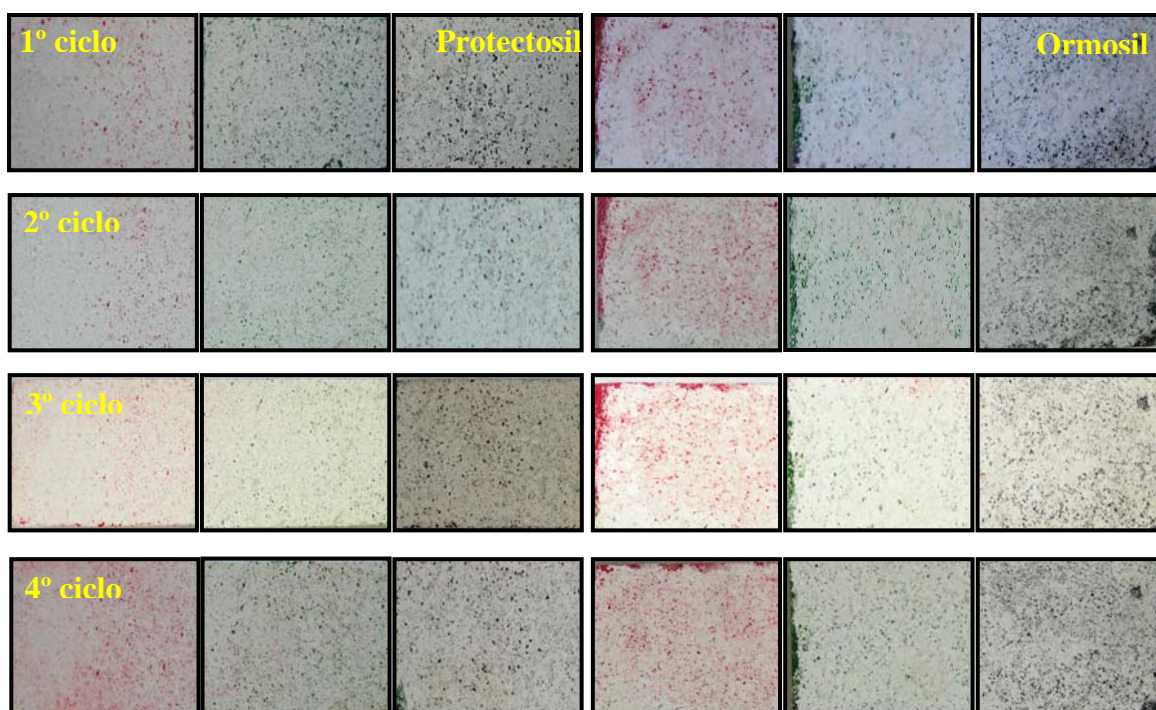


Figura 4.4.17.- Imágenes de las probetas de caliza tratadas con Protectosil (izquierda) y con Ormosil (derecha) tras efectuar los sucesivos ciclos de limpieza de los tres esmaltes sintéticos, rojo (1ª y 4ª columna), verde (2ª y 5ª columna) y negro (3ª y 6ª columna)

En relación a la determinación de los principales parámetros cromáticos, todas las superficies se oscurecen, descendiende la luminosidad y el índice de blanco, y amarillean, aumenta la coordenada b^* y el índice de amarillo (Tabla IV.4.9.). La pérdida de luminosidad es superior en las recubiertas con Ormosil (Tabla IV.4.9 y Figura 4.4.19.) mientras que el “amarilleamiento” es más acusado en las tratadas con Protectosil (Tabla IV.4.9 y Figuras 4.4.18. y 4.4.20.). El esmalte rojo provoca en las muestras impregnadas con Ormosil, los mayores ascensos de b^* y descensos de L^*

(descontando la pintura negra, que obviamente provoca la mayor pérdida de luminosidad en ambos tipos de superficies), mientras que en las tratadas con Protectosil lo hace el esmalte verde (Tabla IV.4.9 y Figuras 4.4.18. y 4.4.19.).

Tabla IV.4.9. Variación de los principales parámetros cromáticos determinados en la superficie de la caliza, impregnados con Protectosil (P) y Ormosil (O), tras efectuar 4 ciclos de pintada-limpieza de tres esmaltes sintéticos: rojo, verde y negro

CALIZA	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	Δh	ΔIB	ΔIA	ΔE^*
1ºRojo-P	-5,52 $\pm 0,74$	2,12 $\pm 0,37$	6,26 $\pm 0,78$	6,57 $\pm 0,80$	-3,99 $\pm 1,32$	-33,01 $\pm 3,11$	10,20 $\pm 1,17$	8,63 $\pm 0,82$
2ºRojo-P	-4,65 $\pm 1,31$	2,86 $\pm 1,63$	5,31 $\pm 0,62$	5,92 $\pm 0,82$	-7,89 $\pm 6,67$	-28,72 $\pm 2,82$	8,71 $\pm 0,98$	7,74 $\pm 1,38$
3ºRojo-P	-4,45 $\pm 0,67$	2,64 $\pm 0,50$	5,68 $\pm 0,49$	6,16 $\pm 0,34$	-6,74 $\pm 2,57$	-29,97 $\pm 1,39$	9,18 $\pm 0,57$	7,72 $\pm 0,17$
4ºRojo-P	-8,05 $\pm 1,22$	7,90 $\pm 1,92$	4,88 $\pm 0,21$	7,89 $\pm 1,33$	-26,51 $\pm 5,14$	-30,56 $\pm 1,76$	8,98 $\pm 0,59$	12,32 $\pm 2,07$
1ºRojo-O	-9,52 $\pm 1,40$	6,96 $\pm 1,80$	5,49 $\pm 0,82$	7,85 $\pm 1,19$	-22,41 $\pm 6,02$	-33,96 $\pm 3,48$	10,23 $\pm 1,42$	13,05 $\pm 2,03$
2ºRojo-O	-13,57 $\pm 2,94$	10,24 $\pm 3,44$	6,19 $\pm 0,44$	10,47 $\pm 2,05$	-29,62 $\pm 8,75$	-39,14 $\pm 0,96$	12,30 $\pm 0,39$	18,16 $\pm 4,07$
3ºRojo-O	-10,36 $\pm 1,39$	7,34 $\pm 1,41$	6,13 $\pm 0,84$	8,56 $\pm 1,46$	-22,33 $\pm 2,74$	-36,67 $\pm 4,05$	11,35 $\pm 1,63$	14,10 $\pm 2,10$
4ºRojo-O	-9,90 $\pm 1,15$	6,40 $\pm 1,31$	5,72 $\pm 0,37$	7,74 $\pm 0,69$	-20,24 $\pm 4,36$	-34,94 $\pm 0,54$	10,58 $\pm 0,32$	13,15 $\pm 1,07$
1ºVerde-P	-5,72 $\pm 0,75$	-2,11 $\pm 0,25$	4,55 $\pm 1,13$	4,46 $\pm 1,14$	13,90 $\pm 1,16$	-26,09 $\pm 5,08$	7,58 $\pm 1,82$	7,62 $\pm 1,28$
2ºVerde-P	-5,21 $\pm 0,39$	-2,82 $\pm 0,39$	6,08 $\pm 0,31$	6,04 $\pm 0,35$	16,46 $\pm 1,51$	-31,89 $\pm 1,45$	9,81 $\pm 0,51$	8,49 $\pm 0,56$
3ºVerde-P	-6,41 $\pm 1,68$	-4,09 $\pm 1,05$	6,96 $\pm 1,41$	7,13 $\pm 1,59$	20,87 $\pm 2,90$	-35,91 $\pm 6,31$	11,31 $\pm 2,40$	10,31 $\pm 2,40$
4ºVerde-P	-8,41 $\pm 1,17$	-1,80 $\pm 2,23$	6,54 $\pm 1,84$	6,54 $\pm 1,92$	11,34 $\pm 8,82$	-36,08 $\pm 7,38$	11,24 $\pm 2,99$	10,93 $\pm 2,38$
1ºVerde-O	-8,46 $\pm 2,25$	-0,98 $\pm 0,42$	4,36 $\pm 1,51$	4,25 $\pm 1,52$	8,59 $\pm 1,84$	-28,04 $\pm 7,43$	8,00 $\pm 2,81$	9,59 $\pm 2,63$
2ºVerde-O	-7,96 $\pm 0,79$	-2,47 $\pm 0,17$	5,02 $\pm 1,17$	4,95 $\pm 1,18$	15,44 $\pm 0,25$	-30,00 $\pm 5,04$	8,77 $\pm 1,96$	9,74 $\pm 1,30$
3ºVerde-O	-8,45 $\pm 0,83$	-2,22 $\pm 1,01$	5,12 $\pm 0,66$	5,06 $\pm 0,61$	14,40 $\pm 4,73$	-30,88 $\pm 2,76$	9,04 $\pm 1,09$	10,18 $\pm 0,80$
4ºVerde-O	-8,67 $\pm 3,05$	-2,64 $\pm 1,05$	4,95 $\pm 0,38$	4,93 $\pm 0,39$	16,21 $\pm 4,87$	-30,34 $\pm 3,40$	8,85 $\pm 1,08$	10,41 $\pm 2,84$
1ºNegro-P	-7,49 $\pm 0,89$	-0,45 $\pm 0,22$	5,53 $\pm 2,22$	5,44 $\pm 2,20$	6,11 $\pm 1,64$	-31,57 $\pm 7,60$	9,38 $\pm 3,18$	9,51 $\pm 0,47$
2ºNegro-P	-5,64 $\pm 0,98$	-0,31 $\pm 0,08$	3,95 $\pm 0,25$	3,87 $\pm 0,25$	5,05 $\pm 0,43$	-23,78 $\pm 0,52$	6,70 $\pm 0,25$	6,92 $\pm 0,65$
3ºNegro-P	-9,03 $\pm 1,46$	-0,15 $\pm 0,07$	4,69 $\pm 0,27$	4,62 $\pm 0,27$	4,63 $\pm 0,23$	-29,57 $\pm 1,91$	8,43 $\pm 0,63$	10,18 $\pm 1,36$
4ºNegro-P	-9,96 $\pm 1,64$	0,20 $\pm 0,17$	4,68 $\pm 0,32$	4,66 $\pm 0,34$	2,97 $\pm 0,63$	-30,37 $\pm 2,44$	8,65 $\pm 0,83$	11,01 $\pm 1,62$
1ºNegro-O	-11,90 $\pm 3,03$	0,59 $\pm 0,16$	1,63 $\pm 0,78$	1,72 $\pm 0,78$	-1,81 $\pm 0,95$	-21,17 $\pm 5,47$	4,23 $\pm 1,77$	12,03 $\pm 3,10$
2ºNegro-O	-16,46 $\pm 2,99$	0,28 $\pm 0,27$	1,43 $\pm 0,45$	1,45 $\pm 0,48$	-0,10 $\pm 1,31$	-24,66 $\pm 3,64$	4,58 $\pm 1,22$	16,52 $\pm 3,00$
3ºNegro-O	-13,75 $\pm 3,18$	0,27 $\pm 0,20$	2,07 $\pm 0,14$	2,09 $\pm 0,18$	0,60 $\pm 1,03$	-24,47 $\pm 3,15$	5,22 $\pm 0,71$	13,92 $\pm 3,15$
4ºNegro-O	-15,50 $\pm 2,97$	0,12 $\pm 0,08$	2,17 $\pm 0,35$	2,17 $\pm 0,35$	1,59 $\pm 0,38$	-26,37 $\pm 1,70$	5,67 $\pm 0,32$	15,66 $\pm 2,89$

Comparando los valores de color inicial de las muestras con los obtenidos tras la limpieza, las mayores variaciones se registran en las superficies impregnadas con Ormosil (ΔE^* min. = 9,59 y máx. = 18,16), desde el primer episodio de eliminación de las pintadas. En las tratadas con Protectosil, la ΔE^* mínima es de 6,92 y la máxima de 12,32. (Tabla IV.4.9. y Figura 4.4.21.).

Tras completarse los cuatro ciclos, la pintura verde es la que provoca las menores variaciones de color total en ambos tipos de superficies. En las impregnadas con Protectosil, los peores resultados se obtienen con el esmalte rojo y en las recubiertas de Ormosil con el negro (Figura 4.4.21.).

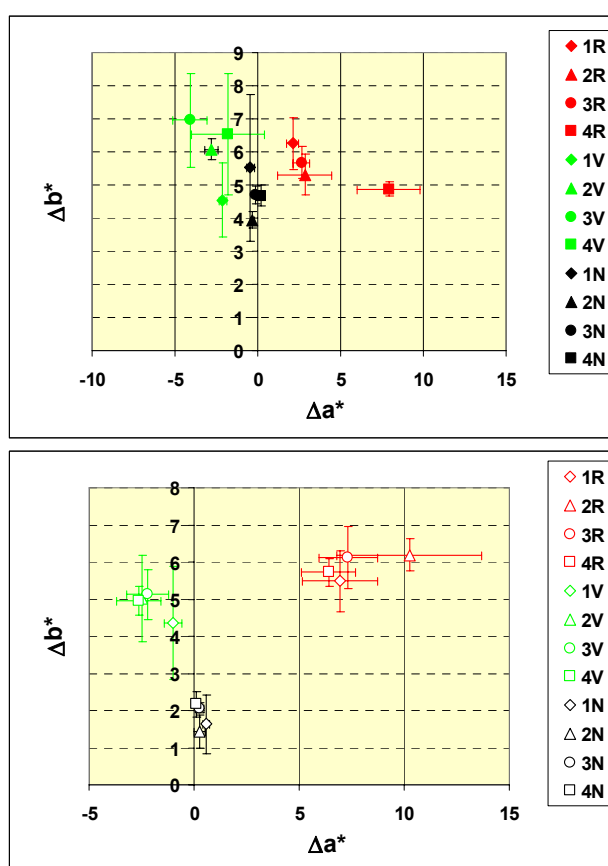


Figura 4.4.18.- Variaciones de las coordenadas cromáticas a^* y b^* de la caliza tratada con Protectosil (puntos rellenos, arriba) y con Ormosil (puntos vacíos, abajo), tras cada uno de los ciclos de limpieza (1-4) de los esmaltes rojo, verde y negro. El origen de coordenadas representa la muestra sin tratar

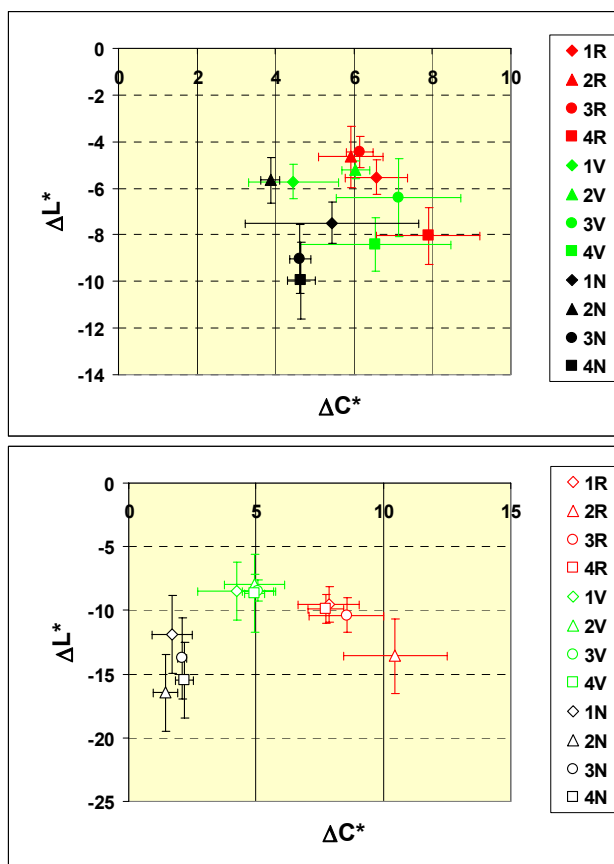
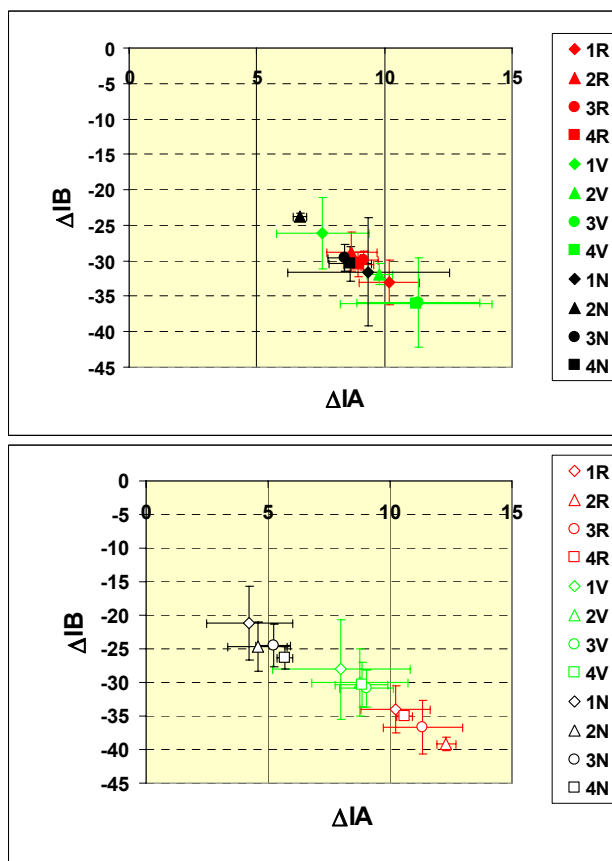


Figura 4.4.19.- Variaciones de cromaticidad ($C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$), y luminosidad (L^*) de la caliza tratada con Protectosil (puntos rellenos, arriba) y con Ormosil (puntos vacíos, abajo), tras cada uno de los ciclos de limpieza (1-4) de los esmaltes rojo, verde y negro. El origen de coordenadas representa la muestra sin tratar

Figura 4.4.20.- Variaciones de los índices de amarillo (IA) y blanco (IB) de la caliza tratada con Protectosil (puntos rellenos, arriba) y con Ormosil (puntos vacíos, abajo), tras cada uno de los ciclos de limpieza (1-4) de los esmaltes rojo, verde y negro. El origen de coordenadas representa la muestra sin tratar



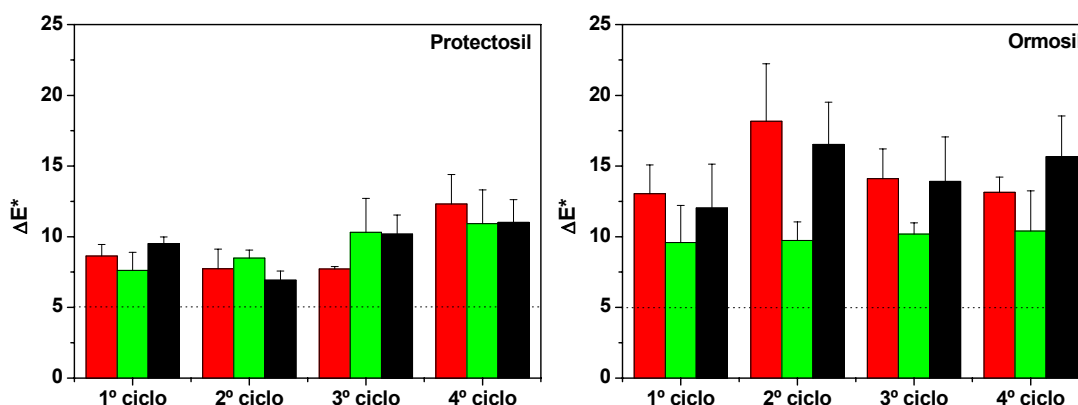


Figura 4.4.21.- Variación de color total ($\Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$) de las probetas de caliza protegidas con Protectosil (izquierda) y Ormosil (derecha) tras efectuar la limpieza de las pintadas realizadas (hasta cuatro ciclos) con tres esmaltes sintéticos en spray, rojo, verde y negro (mismo color representado por las barras)

4.4.6.2. Ángulo de contacto dinámico

Se han determinado los ángulos de contacto de avance y retroceso de probetas de caliza protegidas con los *antigraffiti*, antes y después de efectuar la limpieza de los tres esmaltes sintéticos.

Las pinturas sobre las superficies protegidas de la caliza, disminuyen el ángulo de avance (θ_a del Protectosil igual a $102,60^\circ$ y del Ormosil $118,01^\circ$) (Tabla IV.4.10.). Tras su eliminación, este ángulo asciende (excepto en la muestra tratada con Protectosil y pintada de verde), aunque sin llegar alcanzar los valores determinados antes de efectuar la limpieza. (La pintura verde es la que menos disminuye el ángulo de avance, seguida de la negra y la roja, en ambos casos). (Tabla IV.4.10. y Figura 4.4.22.).

Las variaciones del ángulo de retroceso son, en cambio, diferentes en los dos tipos de probetas. Así, en las muestras tratadas con Protectosil ($\theta_r = 62,82^\circ$), la pintura disminuye ligeramente el ángulo de retroceso o lo que es lo mismo, la hidro-repelencia de las superficies. Tras la limpieza de los esmaltes el descenso se acentúa (excepto en la probeta en la que se eliminó la pintura verde). En las muestras tratadas con Ormosil, los

valores del ángulo de retroceso de las mismas pintadas, apenas varían tras la limpieza (mínimos descensos en torno a 2-3°). (Tabla IV.4.10 y Figura 4.4.22.).

Tabla IV.4.10.- Ángulos de contacto dinámico de avance y retroceso, histéresis (en grados) y rugosidad (Ra, μm) de la caliza impregnada con los dos tratamientos antigraffiti, tras pintar las probetas y efectuar su limpieza

CALIZA		Θ_a (°)	Θ_r (°)	Θ_h (°)	Ra (μm)
Protectosil	sin pintar	102,60 \pm 7,12	62,82 \pm 5,75	40,01 \pm 2,12	1,24 \pm 0,33
	pintadas	ROJO	79,52	54,37	25,15
		VERDE	100,55	55,47	45,08
		NEGRO	91,74	59,23	32,51
	limpias	ROJO	83,41	46,00	37,41
		VERDE	95,67	57,27	38,40
		NEGRO	96,74	48,61	48,13
					2,03 \pm 0,91
Ormosil	sin pintar	118,01 \pm 4,41	48,14 \pm 9,97	69,88 \pm 14,33	1,24 \pm 1,65
	pintadas	ROJO	86,18	48,74	37,44
		VERDE	90,09	60,23	29,87
		NEGRO	86,91	40,02	46,89
	limpias	ROJO	100,93	46,07	54,86
		VERDE	95,18	58,85	36,34
		NEGRO	90,12	37,16	52,96
					2,23 \pm 1,80

En líneas generales, las pinturas recubriendo las probetas tratadas con los dos *antigraffiti* disminuyen las diferencias entre las determinaciones del ángulo de avance y de retroceso (Θ_h). La limpieza de los esmaltes en cambio, incrementa la histéresis, porque convierte a las superficies en más heterogéneas (Tabla IV.4.10 y Figura 4.4.22.).

En todas las probetas pintadas, con la excepción de la tratada con Protectosil y pintada de verde, la histéresis disminuye, aumentando con la limpieza, hasta alcanzar los valores iniciales o superiores, en las muestras impregnadas con Protectosil, e inferiores en las tratadas con Ormosil (Tabla IV.4.10 y Figura 4.4.22.).

En las probetas protegidas con Protectosil, las superficies pintadas de rojo, o en las que se eliminó este esmalte, presentan los menores valores de avance y retroceso. En las impregnadas con Ormosil, los valores más bajos de los dos ángulos, se obtuvieron al aplicar el esmalte negro y tras su limpieza (Tabla IV.4.10.).

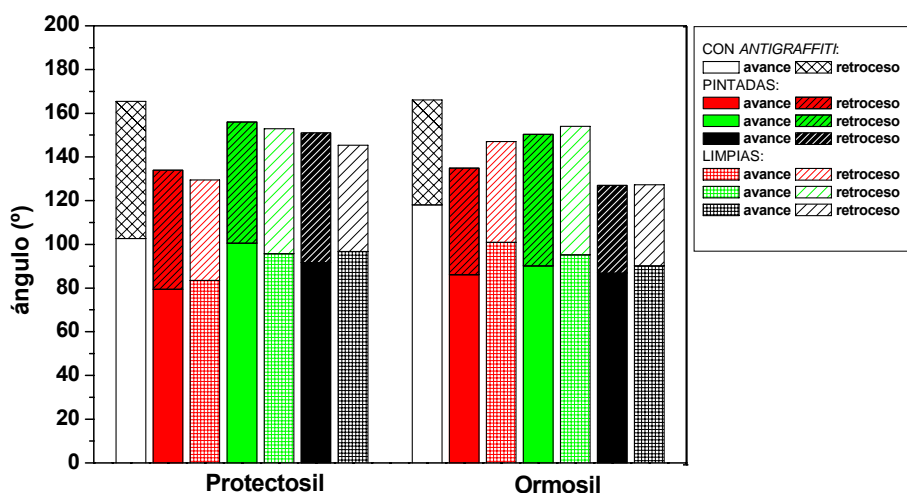


Figura 4.4.22.- Representación de los ángulos de avance (barras sin rayado) y retroceso (barras con rayado diagonal), determinados en las probetas caliza impregnadas con Protectosil (izquierda) y Ormosil (derecha), recubiertas de pintura (barras con color de relleno, rojo, verde y negro), y tras la limpieza de los esmaltes (barras con rayado horizontal y vertical)

4.4.7. Cromatografía inversa de gases a dilución infinita (IGC-ID)

4.4.7.1. Determinación de la componente dispersiva de la energía superficial

Se han analizado las características superficiales de la caliza antes y después de ser impregnada con dos *antigraffiti* (con dos grados de dilución cada uno). La componente dispersiva de la energía libre superficial (γ_s^d) se determina a partir de la pendiente de la recta de los volúmenes de retención de moléculas apolares, que representa la energía libre de adsorción de un metileno (Figura 4.4.23.).

La de la caliza sin impregnar a 40°C es de 84,98 mJ/m² (Figura 4.4.24.), valor característico de superficies bastante energéticas, como arcillas (esmectita, 159 mJ/m² a 180°C (29)) y óxidos (MgO, 95,6 mJ/m² a 25°C (30); sílice, 98,2 mJ/m² a 20°C (31)). Y es que las partículas de carbonato cálcico poseen una superficie altamente energética,

debido a la presencia de cargas iónicas y de átomos de oxígeno electronegativos del ión carbonato (32).

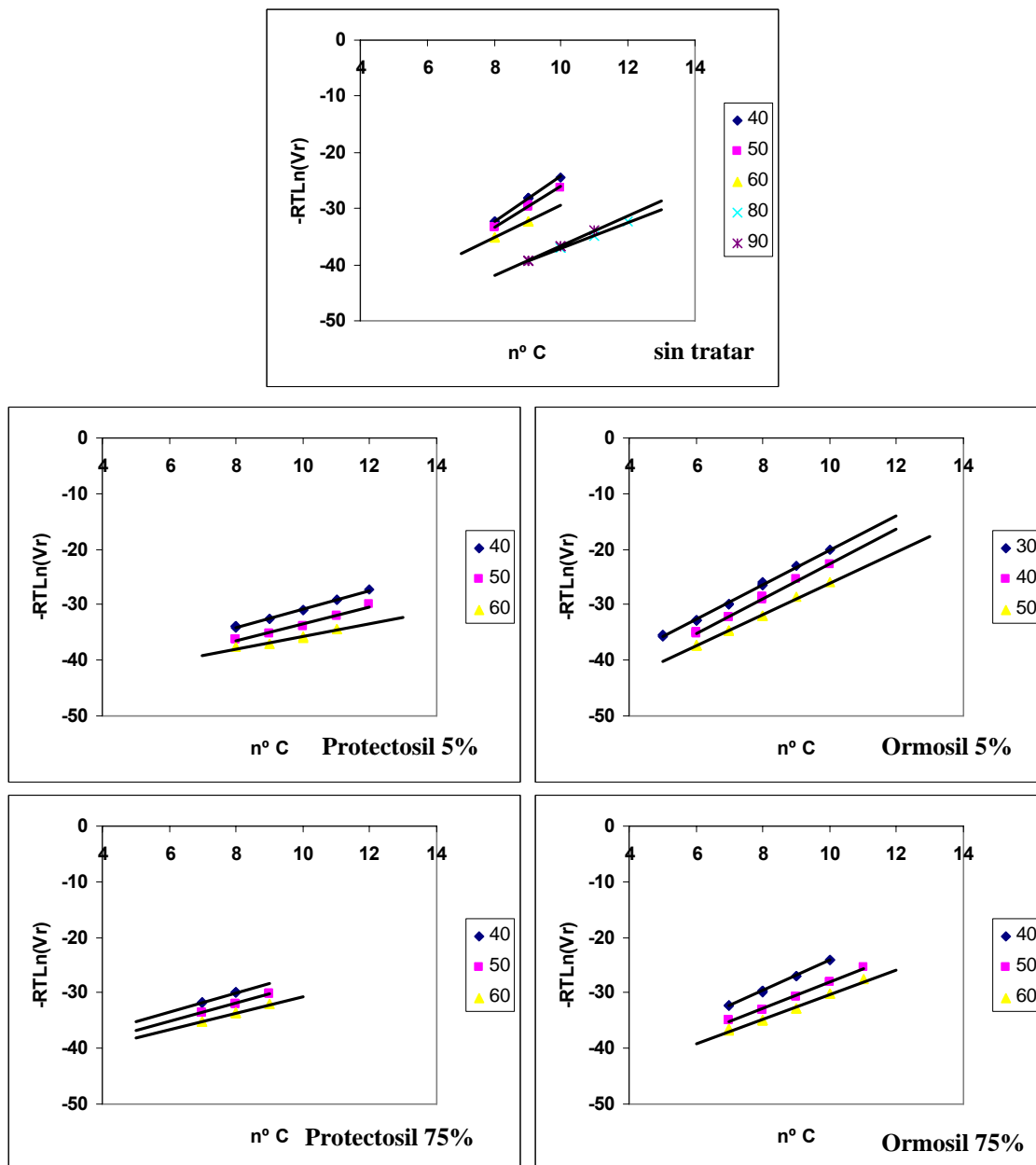


Figura 4.4.23.- Representación de los volúmenes de retención de *n*-alcanos, a diferentes temperaturas, en la superficie de las partículas de caliza, sin impregnar e impregnadas con Protectosil y Ormosil diluidos al 5 y 75%

Prueba de la importancia de las condiciones de acondicionamiento de la columna cromatográfica y la velocidad de flujo (33,34), son los muy diferentes valores de energía superficial dispersiva de calizas, encontrados en la bibliografía: 57 mJ/m² (columna a 110°C, acondicionada entre 12 y 16 horas a 140°C) (32), 44,4 mJ/m² (70°C y flujo de 20 ml/min) (35), 55 mJ/m² (a 100°C después de acondicionar la muestra a 50°C) (34). Estos últimos autores determinan incluso valores muy superiores, de 255 mJ/m², cuando la temperatura de acondicionamiento es muy superior (200°C), al producirse la desorción de agua en los sitios más energéticos de la superficie. Perruchot, C. *et al.* (36) también obtienen resultados en este mismo sentido (236 mJ/m² a 35°C), sin embargo tal y como ellos mismos señalan, los valores de γ_s^d también dependen de la naturaleza, origen y composición superficial del material, y de si la interacción se da en centros más activos (vértices de los cristales) o menos energéticos (planos de los cristales).

Son escasos los trabajos que estudian el efecto de recubrimientos superficiales a base de silanos funcionalizados (del tipo de los dos *antigraffiti*) en partículas de carbonato cálcico (32), si bien, la modificación de las características superficiales de este material es objeto de gran variedad de estudios (tratamiento con ácido esteárico (35), recubrimiento con sílice (37), con acrilato (38)).

Ambos tratamientos protectores, Protectosil y Ormosil, reducen la componente dispersiva de la energía superficial del material pétreo (Figura 4.4.24.), siendo el primero de los tratamientos más efectivo, incluso cuando se aplica en menor concentración, a pesar de que tal y como señala el análisis BET de las superficies, es el Ormosil el que disminuye más significativamente la superficie específica de la muestra de caliza en polvo. Estos resultados vienen a confirmar el mayor carácter no polar de los grupos alquílicos fluorados del Protectosil, en relación a los no fluorados del Ormosil. Y eso, a pesar de que la mayor reducción de la porosidad de las muestras, de acuerdo a los estudios de Carrot, P.J.M. y Sing, K.S.W. (39) en carbones porosos, provoca el descenso de la energía superficial. Sin embargo otros autores (34) consideran que cambios en la estructura porosa de un material (por la pérdida de agua al aumentar la temperatura al acondicionar las muestras), no son significativamente responsables de las variaciones energéticas.

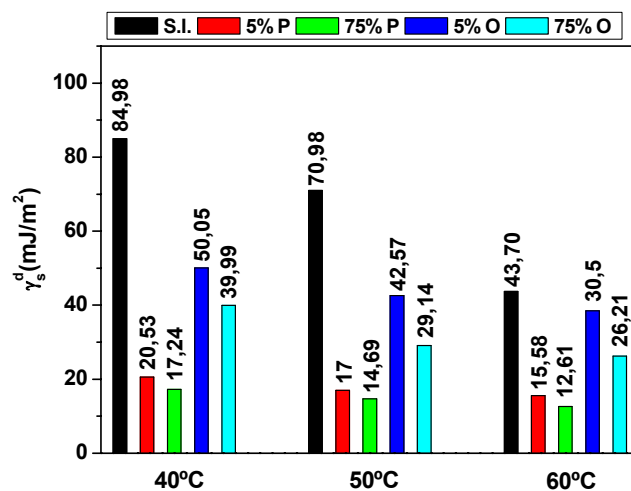


Figura 4.4.24.- Energía dispersiva de la caliza sin impregnar e impregnada con dos antigraffiti concentrados al 5 y 75%, a 40, 50 y 60°C

Extrapolando los resultados de la energía dispersiva obtenidos en las distintas muestras (Figura 4.4.24.) a 25°C, se obtienen para la caliza impregnada con Protectosil al 5 y 75% (23,89 y 20,64 mJ/m², respectivamente) valores próximos al del teflón (18 mJ/m²), que señalan que la caliza recubierta con Protectosil mostrará una interacción (dispersiva) muy pequeña con cualquier tipo de compuesto que se adsorba sobre ella, como pueden ser las pinturas de los *graffiti*. Se observa que al aumentar la cantidad de *antigraffiti* la energía disminuye aún más, por tanto con el Protectosil al 5% no se recubre toda la superficie del material, aunque sí la gran mayoría.

Con el aumento de la temperatura, disminuye la energía dispersiva de todas las muestras, lo que señala que las interacciones de los n-alcanos con las distintas superficies son de tipo físico (adsorción).

4.4.7.2. Determinación de las constantes de acidez y basicidad

En la Figura 4.4.25. se muestran las desviaciones de los volúmenes de retención de los vapores específicos en relación a los de la serie de n-alcanos a 50°C, que representan la contribución ácido-base de la energía libre de adsorción y en la Tabla IV.4.11. las constantes Ka y Kb calculadas a partir de estos resultados (y los obtenidos a las restantes temperaturas de trabajo).

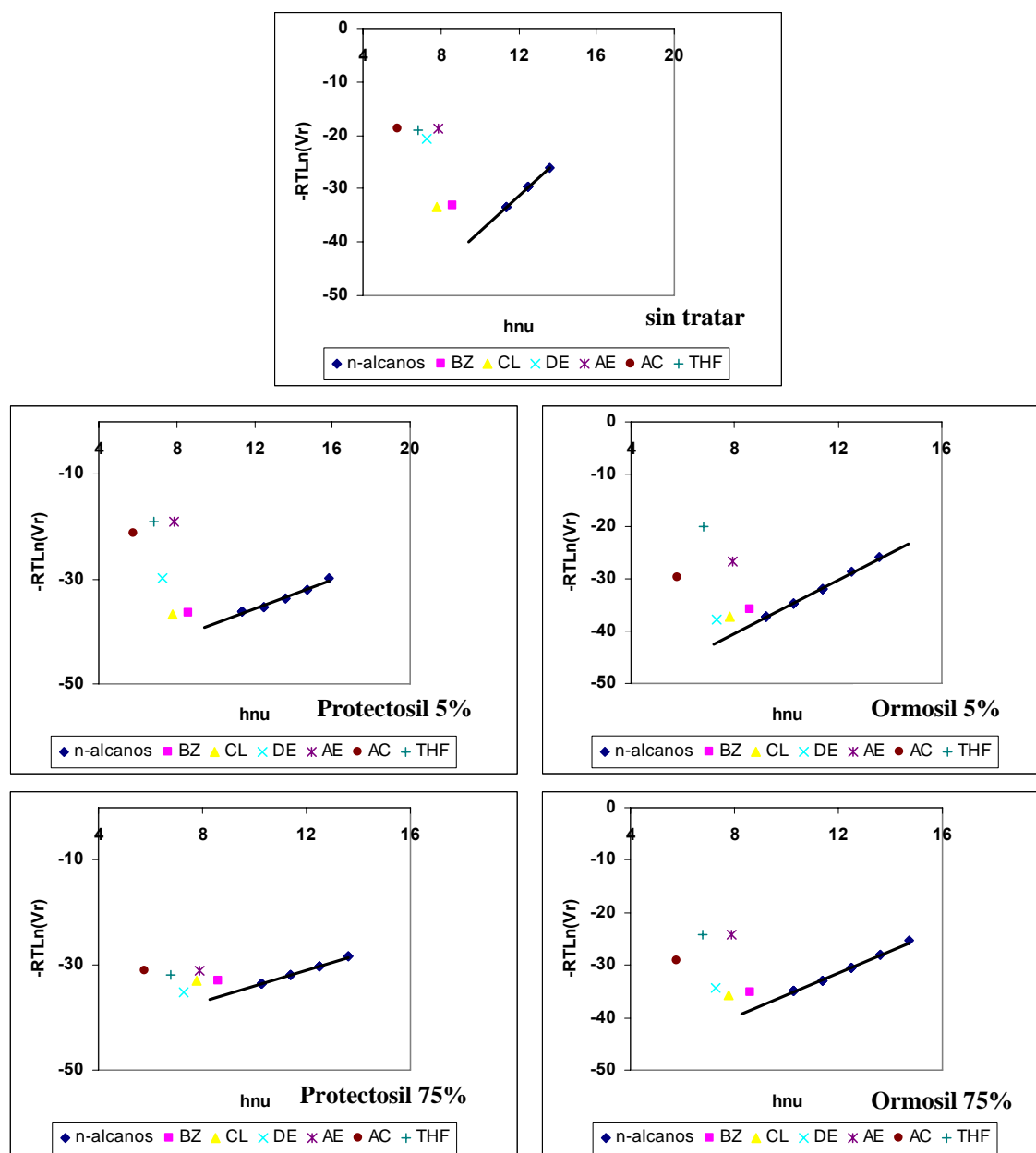


Figura 4.4.25.- Representación de los volúmenes de retención de diferentes moléculas sonda apolares, ácidas, básicas y anfóteras a 50°C. De arriba a abajo y de izquierda a derecha, en la caliza sin impregnar, e impregnada con Protectosil y Ormosil, al 5% y 75%

La relación K_b/K_a que describe el carácter ácido o básico de las superficies, señala la naturaleza básica de la caliza ($K_b/K_a > 1$) (Tabla IV.4.11.), coincidiendo con los resultados obtenidos por Rubio, J. *et al.* (40) en un mármol ($K_a = 1,87$ y $K_b = 2,48$, $K_b/K_a = 1,32$) o con los coeficientes de acidez y basicidad determinados por Cigánek, M. y Dressler, M. (41).

Ambos tratamientos protectores disminuyen los centros activos ácidos y básicos de la superficie de la caliza, especialmente el Ormosil, que logra en pequeña cantidad (5%) resultados similares a los del Protectosil más concentrado (75%). Como se ha señalado anteriormente, la impregnación más diluida de Protectosil (5%), reduce significativamente la componente dispersiva de la energía libre superficial, sin embargo elimina un menor número de centros básicos y ácidos de la superficie.

4.4.8. Estudio del comportamiento del sustrato frente a agentes agresivos

4.4.8.1. Ensayo de hielo-deshielo

Los ensayos de hielo-deshielo permiten estimar cualitativamente la habilidad de los materiales para resistir las heladas. Los daños por éstas provocadas, son producto de las fuerzas de tracción causadas por la congelación del agua en los poros del material y su severidad vendrá determinada por múltiples factores, tales como, las condiciones de enfriamiento (intensidad, duración, ciclicidad de la congelación, así como la humedad intersticial (42), que tienen relativa importancia en las migraciones de agua y en el volumen de dilatación, y por tanto en el valor del grado de saturación crítica (43)), las características de los poros, la presencia de fisuras, planos de debilidad, (44), etc. siendo el grado de saturación el más destacado (43). El característico de cada material, conocido como crítico, produce su deterioro una vez excedido (43). De entre todos los parámetros físicos y mecánicos de un material es la porosidad atrapada (la que resulta de las burbujas de aire atrapadas en macroporos durante la absorción de agua a presión atmosférica), la que mejor se correlaciona con este grado crítico de saturación (43).

Tabla IV.4.11.- Constantes de interacción ácida y básica de la caliza sin impregnar e impregnada con los dos antigraffiti en distintas concentraciones

	Ka	Kb	Kb/Ka
Sin tratar	2,93	3,64	1,24
5% PA	2,36	2,5	1,06
75% PA	0,84	1,13	1,35
5% OR	0,84	1,29	1,54
75% OR	0,92	0,72	0,78

Los contenidos de agua que son más comunes en la naturaleza están lejos de la completa saturación (42). En estas condiciones el aire atrapado en los poros de mayor tamaño (que no están conectados con el exterior) disipa las presiones ejercidas por el hielo, protegiendo al material del deterioro (12). La máxima saturación puede ser alcanzada por inmersión a presión atmosférica, dependiendo de las características porosimétricas del material (43).

Cuando el contenido de humedad es inferior al grado de saturación crítica, el material es estable dilatométricamente o se contrae (fenómeno muy común en rocas con distribución bimodal, debido a la migración del agua no congelada, de acuerdo al proceso bien conocido de acreción progresiva y formación de lentes de hielo (45)).

La migración de agua y la criosucción son debidas a dos procesos identificados en la teoría de presión hidráulica (presiones hidráulicas y osmóticas generadas por la formación de hielo, que inducen la migración de agua por delante del frente de hielo (46)) y en la teoría de presión capilar (44) (migraciones de agua inducidas entre poros de distinto radio, en los cuales el agua se congela a distinta temperatura).

En medios porosos saturados, la transformación agua-hielo conduce a altas tensiones restringidas a los capilares más finos (12), que provocan la dilatación de la muestra y cambios irreversibles (destrucción por el gran aumento de volumen, en conexión con el 9% de expansión producto de la transformación de agua en hielo) (46).

Bellanger, M. *et al.* (12) estudian la resistencia a las heladas en cinco variedades de caliza francesas y establecen distintos grados de deterioro por acción de las heladas, en función de la interconexión de la red porosa y la distribución de tamaño de poros que influyen en el flujo de agua a través de la roca, la saturación, y el volumen de aire atrapado. Así, rocas caracterizadas por grandes espectros porosimétricos (bimodal o multimodal) son más susceptibles a atrapar el aire, por lo tanto su coeficiente de saturación es más bajo. En cambio rocas unimodales, bimodales o con una baja relación $R(\text{radio mayor})/r(\text{radio pequeño})$ experimentan un ascenso capilar más homogéneo: porosidad atrapada limitada y coeficiente de saturación elevado (43).

4.4.8.1.1. Evaluación visual

Muestras de la caliza sin impregnar e impregnadas con los tratamientos *antigraffiti* se deterioran por efecto de los ciclos hielo-deshielo. Las primeras comienzan a agrietarse justo antes de finalizar el ensayo, a los 30 ciclos, (Figura 4.4.26., C1), mientras que las recubiertas con los tratamientos antivandálicos experimentan un mayor grado de alteración, especialmente las recubiertas con Protectosil, en las que las primeras fisuras se manifiestan tras completarse los 15 primeros episodios, provocando la destrucción de las probetas antes de completarse el periodo de ensayo (Figura 4.4.26., CP1 y CP2 a los 24 ciclos). En las tratadas con Ormosil, el leve agrietamiento que se inicia a los 21 ciclos progresa rápidamente (aunque no tanto como en el material impregnado con Protectosil) favoreciendo la pérdida de material (Figura 4.4.26., CO1 y CO2).

En los materiales pétreos se pueden definir varios coeficientes de saturación en función de la propiedad medida, así el coeficiente de Hirschwald representa la parte de la porosidad que es accesible al agua en 48 h (%) (43), mientras que el coeficiente de saturación determinado en el apartado 4.4.3.2.1 indica la cantidad de agua que absorbe la muestra en relación a su masa total. El ensayo francés de predicción de resistencia a las heladas en calizas (Figura 4.4.27.) (47) correlaciona el grado de saturación (de Hirschwald) y la porosidad total, y describe las condiciones idóneas de este material con fines constructivos (desde la clase 1 (óptima) hasta la 4) (Figura 4.4.27.). La caliza objeto de estudio se sitúa en una de las zonas críticas, la B (A y C también lo son) (Figura 4.4.27.), donde no se establece indicación directa de las situaciones en que su uso en construcción es adecuado. La impregnación del substrato pétreo con los tratamientos *antigraffiti* sigue emplazando al material en la misma región crítica anterior.

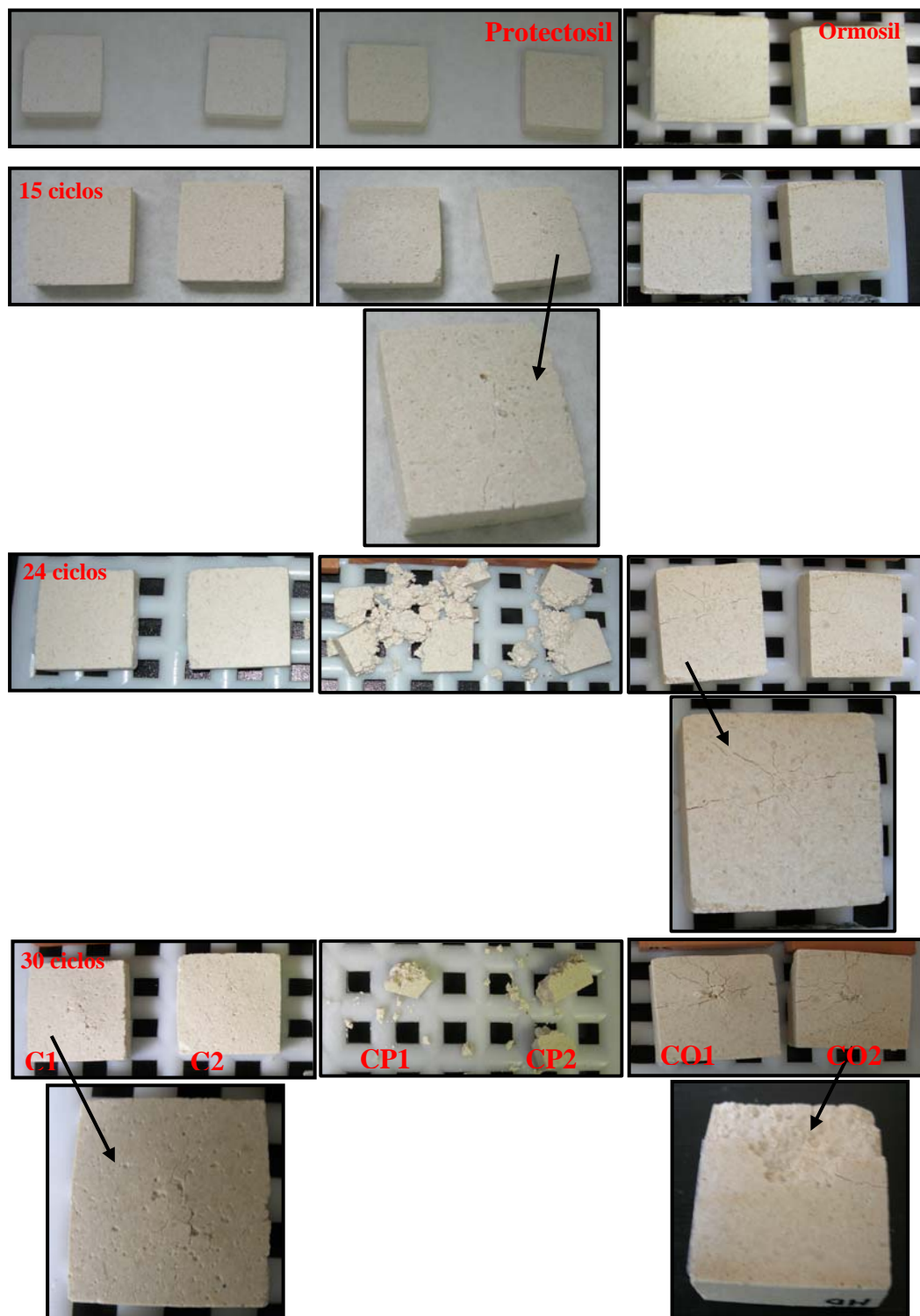


Figura 4.4.26.- Fotografías de las probetas caliza, sin tratar, C1 y C2 (1ª y 2ª columna), tratadas con Protectosil, CP1 y CP2 (3ª y 4ª columna) y con Ormosil, CO1 y CO2 (5ª y 6ª columna) antes de iniciarse los ciclos de hielo-deshielo (1ª fila), tras 15 ciclos (2ª fila), 24 ciclos (3ª fila) y 30 ciclos, fin del ensayo (4ª fila)

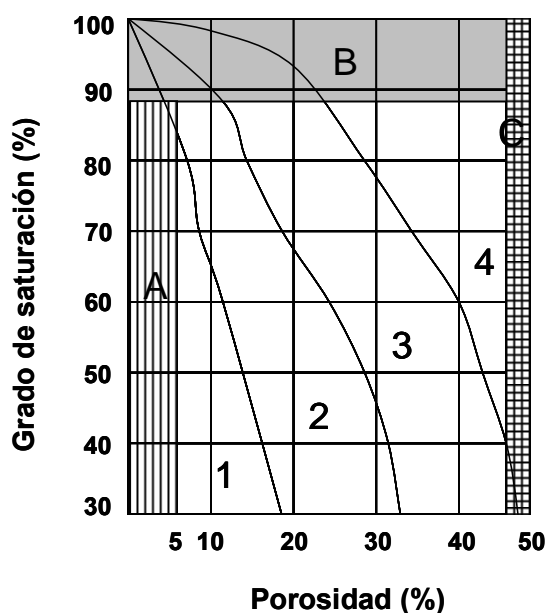


Figura 4.4.27.- Test estándar de predicción de la resistencia de calizas a las heladas (47)

4.4.8.1.2. Variación de masa

El Protectosil recubriendo las probetas del material pétreo sometidas a ciclos de hielo-deshielo, acelera el deterioro del material al provocar el desarrollo de importantes grietas, que lo destruyen por completo, entre los 21 y 24 ciclos (Figura 4.4.28.). Este hecho está relacionado con el incremento del grado de saturación de las muestras un 19% ($5,31 \pm 0,01\%$, tras 48 horas de inmersión a presión atmosférica, frente al $4,45 \pm 0,69\%$ determinado en el material no impregnado). Y es que como revelan los resultados de evaporación de agua a temperatura ambiente en las muestras saturadas (Figura 4.4.29.), el *antigraffiti* fluorado dificulta la pérdida de agua contenida en el sistema poroso.

Las muestras impregnadas con Ormosil también se agrietan más que las no tratadas (superficies estas últimas más picadas que agrietadas) (Figura 4.4.26.), si bien sólo una de ellas registra una pérdida de masa significativa a los 30 ciclos (Figura 4.4.28., CO₂), y eso a pesar del descenso del 13% del coeficiente de saturación del material provocado por este tratamiento ($3,90 \pm 0,54\%$). Nuevamente la capacidad del tratamiento para dificultar la pérdida de agua de la caliza durante los sucesivos episodios de deshielo, explica este fenómeno de deterioro acelerado. (Figura 4.4.29.).

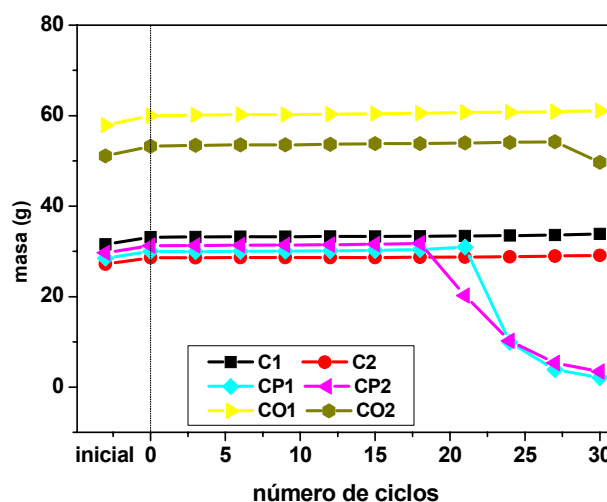


Figura 4.4.28.- Masa de las probetas de caliza sin impregnar (C1 y C2) e impregnadas con los dos antigraffiti, Protectosil (CP1 y CP2) y Ormosil (CO1 y CO2) tras completarse los sucesivos ciclos de hielo-deshielo. Inicial = peso de las muestras sin saturar

Zielecka, M. *et al.* (48) determinan en una variedad de caliza muy porosa (25-35% (49)) una resistencia a tan sólo 8 ciclos de heladas (condiciones de ensayo ligeramente diferentes a las de este trabajo: cada ciclo equivale a 6 h de inmersión y 18 h a -20°C). Tras el recubrimiento de ese material con distintas matrices poliméricas a base de siloxanos, logran incrementar su resistencia (máximas entre 12 y 26 ciclos, en función de la naturaleza química de los tratamientos). Lo mismo le sucede a un roca tobácea calcárea (travertino), que mejora su resistencia a las heladas al ser impregnada con una resina acrílica (50).

Estudios de la velocidad de propagación de ultrasonidos en una variedad caliza con numerosas discontinuidades, señalan que la aplicación de tratamientos fluorados aumenta la resistencia del material a las heladas. Lo mismo sucede con impregnaciones a base de etil-silicato y resinas de silicona, aunque estas últimas provocan un menor ascenso de la velocidad de propagación de las ondas (51).

También existen ejemplos de tratamientos con resultados adversos, como el determinado por Maxová, I. (52) en una variedad de travertino, en la que la impregnación con etilsilicato disminuye su resistencia a las heladas, aunque a diferencia de los dos *antigraffiti*, sin provocar cambios de apariencia.

Si bien Amoroso, C. y Fassina, V. (53), (como se ha señalado anteriormente), consideran que un material es susceptible a la acción de las variaciones de temperatura cuando su porosidad es superior al 20%, el resultado experimentado por la caliza “Blanco Paloma” (porosidad de mercurio = 11,05%, apartado 4.4.3.1.2. y accesible al agua, 7,01%, apartado 4.4.3.2.1.), en la que el deterioro es notable, coincide con lo señalado por Grossi, C.M. *et al.* (54) y Lautridou, J.P. y Ozouf, J.C. (55), en que materiales saturados con porosidades superiores al 5% y 6%, respectivamente, son sensibles a la congelación.

4.4.8.1.3. Ensayo de absorción de la gota

El claro deterioro experimentado por las muestras tratadas, especialmente las impregnadas con Protectosil, superior al observado en las no tratadas, provoca la drástica caída de la cantidad de agua repelida por ambos tipos de superficies (de 100% a 0%) (Tabla IV.4.12.).

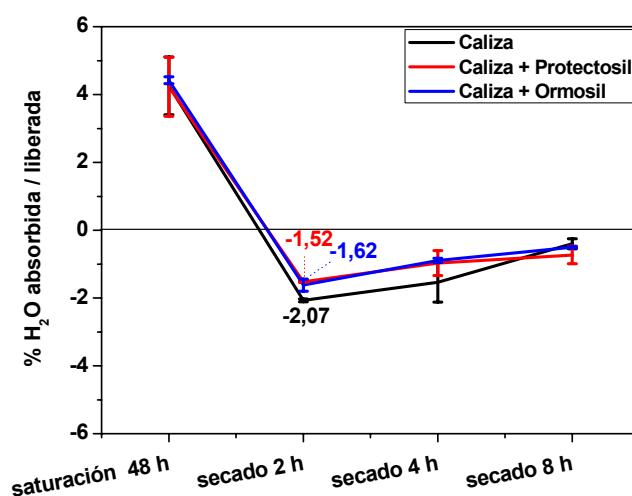


Figura 4.4.29.- Porcentaje de agua absorbida (48 h de inmersión a presión atmosférica) y liberada (a distintos tiempos de secado a temperatura ambiente) por muestras de caliza sin impregnar e impregnada con Protectosil y con Ormosil

Tabla IV.4.12.- Porcentajes de agua repelida y absorbida por las superficies de la caliza impregnada con los dos antigraffiti (Protectosil = Caliza – P y Ormosil = Caliza – O), antes y después de ser sometida a 30 ciclos hielo-deshielo

		% H ₂ O absorbida	% H ₂ O repelida
Caliza - P	inicial	0	100
	Tras 30 ciclos hielo-deshielo	100	0
Caliza - O	inicial	0	100
	Tras 30 ciclos hielo-deshielo	100	0

4.4.8.2. Exposición a SO₂

4.4.8.2.1. DRIFT

Muestras de la caliza en polvo sin impregnar e impregnada con los dos tratamientos *antigraffiti*, fueron caracterizadas a través de espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (DRIFT), antes y después de permanecer expuestas durante 20 horas a una atmósfera de SO₂ (0,8 ppm y HR = 95%).

En el espectro diferencia de la caliza no tratada tras el periodo de exposición (Figura 4.4.30.-a), al igual que sucediera en el del mortero de cal, se detectan las señales de los dos productos de la alteración del material pétreo, a 950 cm⁻¹ la del de sulfito cálcico hemihidratado (**56**) y a 1136 cm⁻¹ la del yeso (**1**), de menor intensidad. La presencia de impurezas en forma de silicatos (94% calcita) promueve la oxidación.

En la caliza en polvo impregnada con Protectosil, las modificaciones del espectro alrededor de los 978-931 cm⁻¹ (Figura 4.4.30.-b), revelan la formación del sulfito cálcico hemihidratado. No existen diferencias entre los espectros de la caliza impregnada con Ormosil, antes y después del periodo de exposición a la atmósfera contaminada, lo que indica la nula formación de productos de reacción (Figura 4.4.30.-c). Ambos resultados coinciden con los registrados previamente en el mortero de cal (apartado 4.3.10.2.1.).

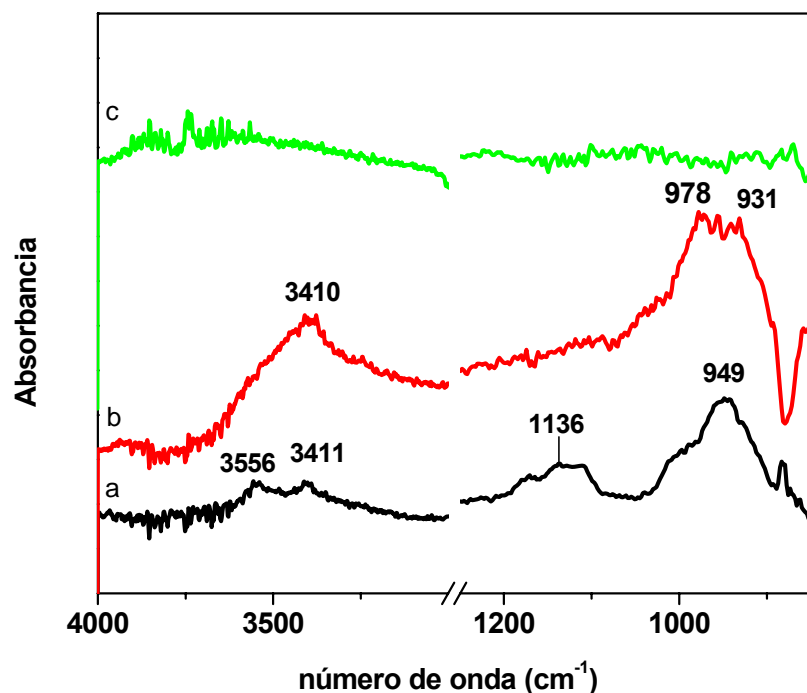


Figura 4.4.30.- Espectros diferencia de reflectancia difusa de la caliza antes y después de permanecer expuesto a SO_2 durante 20 horas. (a) material sin impregnar, (b) impregnado con Protectosil y (c) impregnado con Ormosil

4.4.8.2.2. SEM/EDX

En el material sin impregnar expuesto a la atmósfera contaminada, la detección de un $10,01 \pm 2,37\%$ de S (% SO_3) en cristales con la misma morfología que de acuerdo con Böke, H. *et al.* (56) adopta el sulfito cálcico hemihidratado, placas o esferas rugosas, confirma los resultados del estudio de espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (Figura 4.4.31.).

En las muestras de substrato en polvo impregnadas con los *antigraffiti* el contenido medio de S determinado (también expresado como % SO_3) es muy inferior, no superando en ambos casos el 1,5% (Figura 4.4.32. y 4.4.33.), valores que coinciden con los determinados en la caliza sin tratar antes del periodo de exposición.

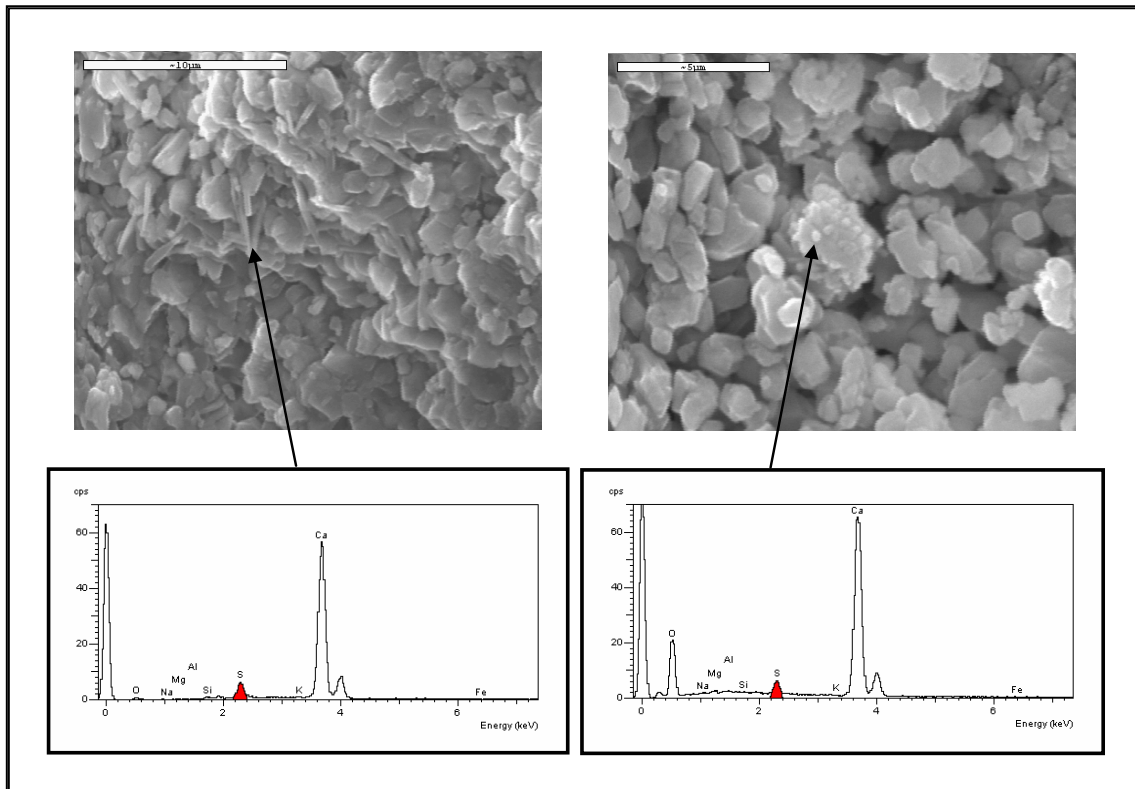


Figura 4.4.31.- Imágenes SEM y microanálisis EDX de la caliza tras la exposición a SO_2 . Izquierda, sulfito en forma de placas; derecha, en forma de gránulos

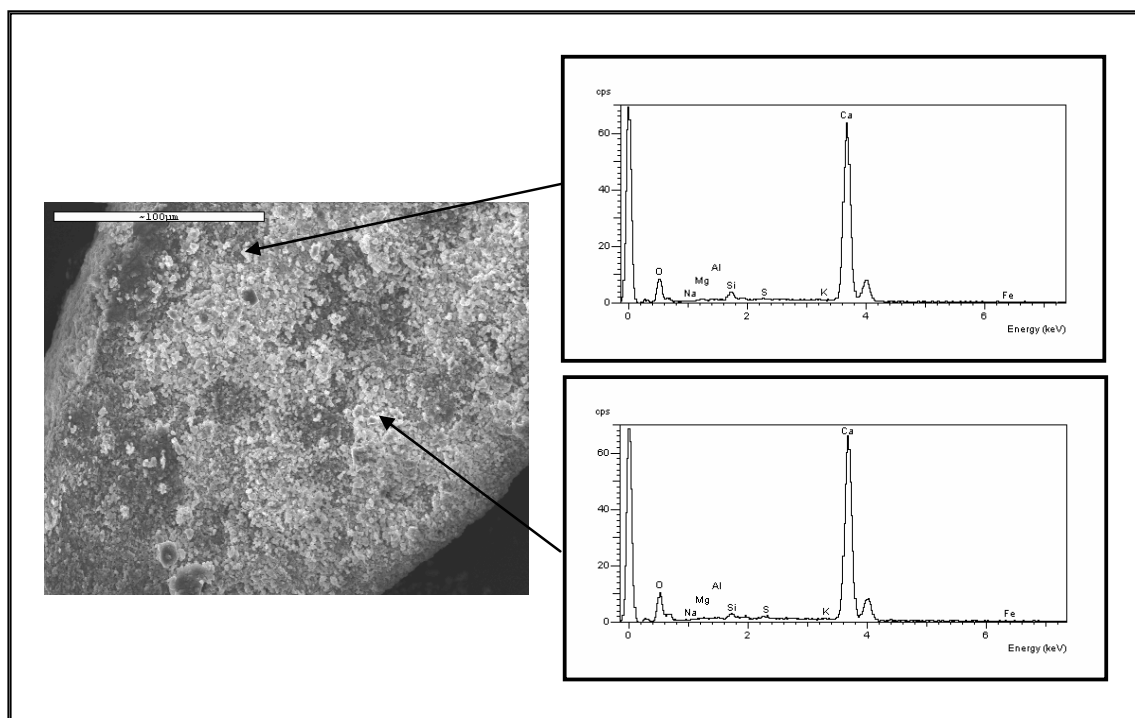


Figura 4.4.32.- Imagen SEM y micro análisis EDX de la caliza impregnada con Protectosil tras la exposición a SO_2

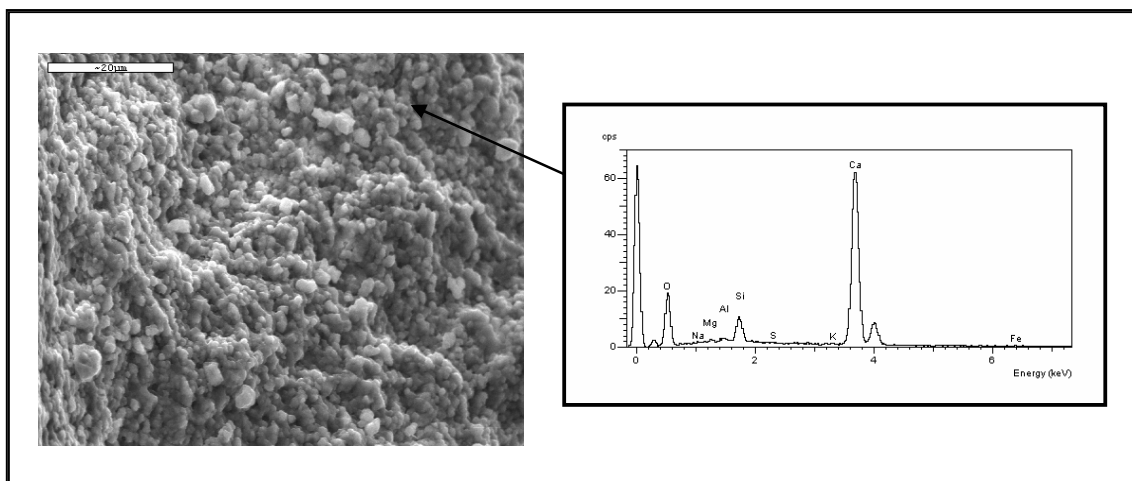


Figura 4.4.33.- Imagen SEM y micro análisis EDX de la caliza impregnada con Ormosil tras la exposición a SO_2

En el caso de la caliza tratada con Protectosil, de acuerdo con el espectro infrarrojo diferencia (Figura 4.4.30.-b) y a pesar del mínimo contenido en S detectado, es posible inferir la formación de sulfito cálcico hemihidratado como producto de la reacción del SO_2 con el material pétreo, como claramente sucediera en ausencia de tratamiento *antigraffiti* y de forma análoga a lo observado en el mortero de cal, tanto sin tratar como recubierto con Protectosil. En la muestra impregnada con Ormosil se descarta la presencia de productos de alteración; idéntico resultado registrado en el mortero de cal recubierto con el mismo *antigraffiti*.

4.4.8.3. Exposición UV

4.4.8.3.1. ATR

En la Figura 4.4.34. se representan los espectros ATR de la caliza impregnada con los dos tratamientos protectores, antes y después de permanecer las muestras expuestas 2000 horas de radiación UV.

En el espectro infrarrojo de la caliza impregnada con el producto comercial, se registran fundamentalmente las bandas del *antigraffiti*, siendo las de vibración de los grupos CO_3^{2-} de la calcita, poco intensas (mayor presencia de tratamiento en superficie). Destaca el desplazamiento observado en la banda de tensión asimétrica de la caliza, ν_3 , a mayor número de onda (de 1392 cm^{-1} en el substrato sin impregnar a los 1411 cm^{-1} en la

recubierta con Protectosil), que podría representar la interacción substrato-*antigraffiti*, no observada en cambio a través de espectroscopía infrarroja de transmisión (apartado 4.4.5.1.). D'Alessio, A. *et al.* (57) en mezclas de mármol con PVF (polifluoruro de vinilo) y en estudios preliminares realizados con SrCO_3 y BaCO_3 atribuyen este fenómeno a un descenso en la longitud del enlace C-O.

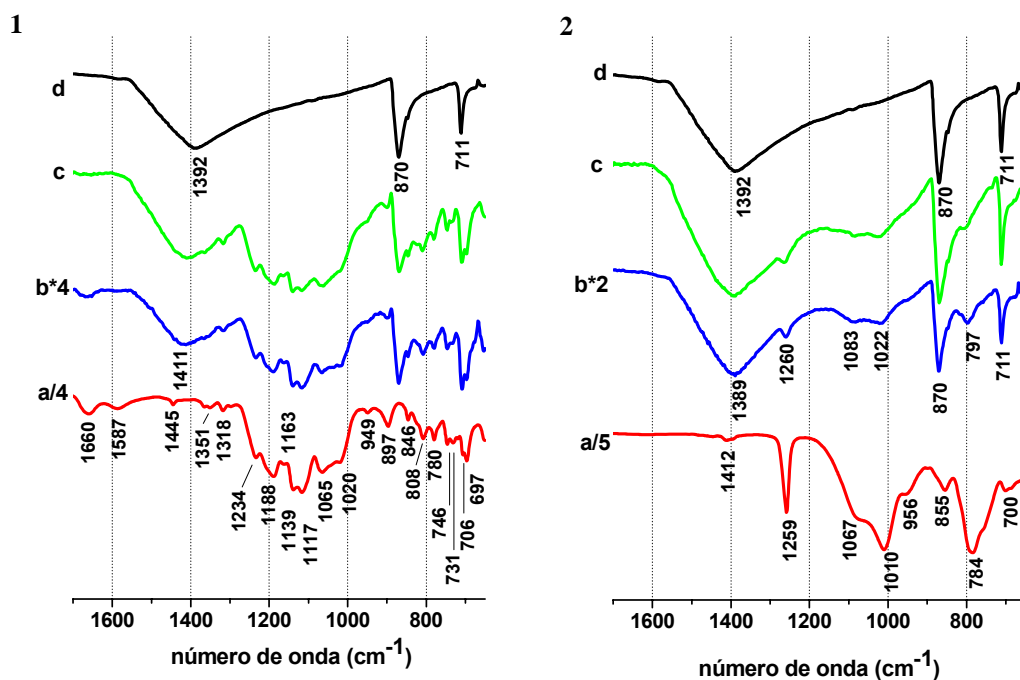


Figura 4.4.34.- Espectros ATR, **1.** a/4: Protectosil (intensidad dividida entre 4), b*4: caliza impregnada con Protectosil (intensidad multiplicada por 4), c: caliza impregnada con Protectosil tras la exposición a radiación UV, d: caliza sin impregnar; **2.** a/5: Ormosil (intensidad dividida entre 5), b*2: caliza impregnada con Ormosil (intensidad multiplicada por 2), c: caliza impregnada con Ormosil tras la exposición a radiación UV, d: caliza sin impregnar

En el espectro de la superficie impregnada con Ormosil (Figura 4.4.34.-2b), son evidentes en cambio, los desplazamientos de las bandas de vibración Si-O-Si del tratamiento a frecuencias mayores (de 784, 1010 y 1067 cm^{-1} a 797, 1022 y 1083 cm^{-1} , respectivamente) señalando su mayor grado de entrecruzamiento. De acuerdo a Maravelaki-Kalaitzaki, P. *et al.* (9), este desplazamiento podría representar la interacción de substrato y tratamiento, favorecida por la presencia de aluminosilicatos con grupos hidroxilo (impurezas) en la caliza, sin embargo a diferencia de lo que

sucediera con el Protectosil, la posición de la banda de tensión asimétrica ν_3 de la calcita no se modifica.

Tras el periodo de exposición UV acelerado (Figura 4.4.34.-1,2b), los espectros de las superficies impregnadas con los tratamientos protectores, no presentan ninguna modificación significativa, que revele síntoma de deterioro alguno. Ni una posible disminución de espesor de las capas protectoras, que incrementase la señal del substrato calizo.

4.4.8.3.2. Coordenadas cromáticas

El principal agente de deterioro de los productos hidrofugantes son las radiaciones ultravioletas que actúan sobre la zona hidrófoba de las siliconas (las cadenas alquil cortas), formando subproductos que modifican el color original de los materiales impregnados (58).

Tras el periodo de envejecimiento de las muestras de caliza sin impregnar (Figura 4.4.35.) se determina un ligero descenso de su luminosidad ($\Delta L^* = -1,15$) (Tabla IV.4.13.).

Las probetas impregnadas con Protectosil experimentan una mayor variación de color total ($\Delta E^* = 3,15$), dentro del límite aceptable (7), producto fundamentalmente, del descenso del valor de la coordenada b^* ($\Delta b^* = -2,92$) (Tabla IV.4.13.). La luminosidad experimenta un ligero incremento ($\Delta L^* = 1,05$), que de acuerdo a Toniolo, L. *et al.* (8), es producto del aumento de la dispersión de la luz visible en la superficie de tratamientos protectores dañados, sin embargo estos mismos autores no determinan variaciones significativas de la coordenada b^* y concluyen que los resultados obtenidos revelan que los tratamientos ensayados poseen buenas propiedades ópticas antes y después del ensayo envejecimiento UV. Además, las superficies de caliza impregnadas con este tratamiento (ATR, apartado 4.4.8.3.1.), no muestran la existencia de alteraciones moleculares en el *antigraffiti* tras el periodo de exposición UV que los estudios de espectroscopía infrarroja previos del propio Protectosil podrían plantear (apartado 4.1.5.2.1.).

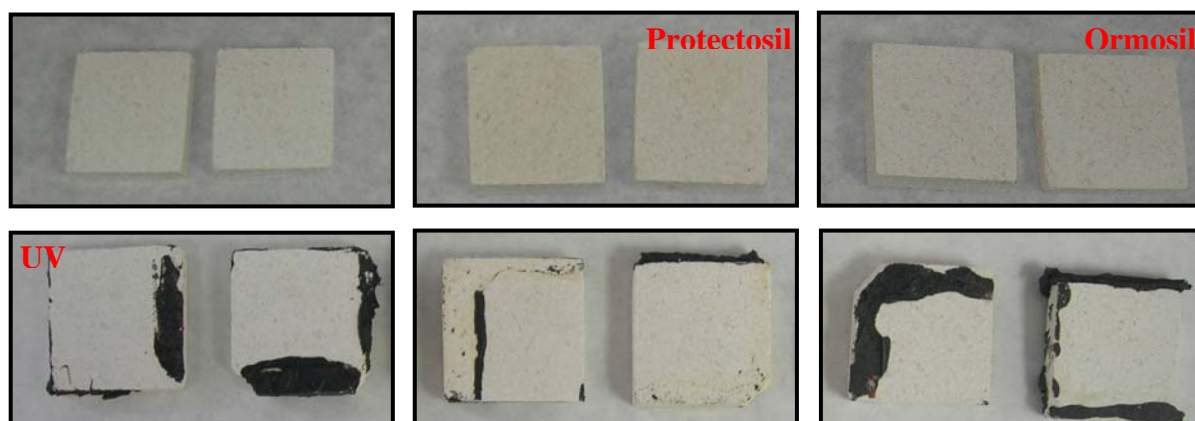


Figura 4.4.35.- Imágenes de las probetas de caliza sin impregnar (izquierda), impregnadas con Protectosil (centro) y con Ormosil (derecha), antes (arriba) y después (abajo) de la exposición a radiación UV. Las manchas negras son restos del pegamento con el que se adhieren las probetas a los portamuestras

Resultados similares a los de la variación global de color de las superficies tratadas con Protectosil, se recogen en la literatura tras la exposición de muestras de caliza impregnadas con productos fluorados, siendo inferiores a los provocados por la aplicación de tratamientos siliconados (51), si bien ambos grupos de tratamientos indujeron un descenso de la luminosidad, no observado en la caliza impregnada con Protectosil.

Por último, las muestras tratadas con Ormosil no experimentan variaciones cromáticas significativas (Tabla IV.4.13.).

Tabla IV.4.13.- Parámetros cromáticos de las superficies de la caliza sin impregnar, e impregnada con los dos tratamientos, Protectosil (Caliza – P) y Ormosil (Caliza – O), tras permanecer expuestos a radiación UV durante 2000 horas

	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	Δh	ΔIB	ΔIA	ΔE^*
Caliza	-1,15 $\pm 0,79$	-0,82 $\pm 0,07$	-0,33 $\pm 0,70$	-0,44 $\pm 0,70$	7,21 $\pm 0,27$	0,12 $\pm 4,44$	-0,51 $\pm 1,12$	1,61 $\pm 0,39$
Caliza - P	1,05 $\pm 0,52$	-0,28 $\pm 0,05$	-2,92 $\pm 0,54$	-2,92 $\pm 0,52$	-1,43 $\pm 0,77$	14,42 $\pm 1,60$	-4,53 $\pm 0,72$	3,15 $\pm 0,32$
Caliza - O	0,19 $\pm 1,52$	-0,28 $\pm 0,15$	-0,61 $\pm 0,53$	-0,65 $\pm 0,55$	1,31 $\pm 0,43$	3,17 $\pm 4,81$	-0,98 $\pm 0,97$	1,29 $\pm 0,50$

BIBLIOGRAFÍA

1. Gadsden, J.A. Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds. Ed. Butterworth, Londres, 1975
2. Gunasekaran, S, y Anbalagan, G. Spectroscopic characterization of natural calcite minerals. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol 68, 3 (2007), pp 656-664
3. Maravelaki-Kalaitzaki, P., Kallithrakas-Kontos, N., Korakaki, D., Agioutantis, Z. y Maurigiannakis, S. Evaluation of silicon-based strengthening agents on porous limestones. *Progress in Organic Coatings*, vol. 57, 2 (2006), pp 140-148
4. Folk, R. L. 1962. Spectral subdivision of limestones types. En Ham, W.E. (ed.), *Classification of Carbonate Rocks*, American Association of Petroleum Geologists Memoir 1: 62-84
5. Dunham, R. J. 1962. Classification of carbonate rocks according to depositional texture. En Ham, W.E. (ed.), *Classification of Carbonate Rocks*, American Association of Petroleum Geologists Memoir 1: 108-121
6. Di Gennaro, F., Ferrari, A., Pagella, C. y Cervellati, G. Petrographic study on effectiveness of antigraffiti protective treatment. Part 1-Stony materials of carbonatic composition. *Pittura e Vernici, European Coatings* 78, 17 (2002), pp. 23-31
7. Sasse, H.S. y Snethlage R. Methods for the evaluation of stone conservation treatments. En Baer, N.S. y Snethlage, R. (ed.), *Report of Dahlem Workshop on Saving our Architectural Heritage*, Berlin 1996, p. 225
8. Toniolo, L., Poli, T., Castelvetro, V., Manariti, A., Chiantore, O. y Lazzari, M. Tailoring new fluorinated acrylic copolymers as protective coatings for marble. *Journal of Cultural Heritage*, vol. 3, 4 (2002), pp. 309-316
9. Maravelaki-Kalaitzaki, P., Kallithrakas-Kontos, N., Agioutantis, Z., Maurigiannakis, S. y Korakaki, D. A comparative study of porous limestones treated with silicon-based strengthening agents, *Progress in Organic Coatings*, vol. 62, 1 (2008), pp. 49-60
10. Álvarez de Buergo Ballester, M. y Fort González, R. Basic methodology for the assessment and selection of water-repellent treatments applied on carbonatic materials. *Progress in Organic Coatings*, vol. 43, 4 (2001), pp. 258-266
11. Gómez-Heras, M., Álvarez de Buergo, M., Rebollar, E., Oujja, M., Castillejo, M. y Fort, R. Laser removal of water repellent treatments on limestone. *Applied Surface Science*, vol. 219, 3-4 (2003), pp. 290-299
12. Bellanger, M., Homand, F. y Remy, J.M. Water behaviour in limestones as a function of pores structure: Application to frost resistance of some Lorraine limestones. *Engineering Geology*, vol. 36, 1-2 (1993) pp. 99-108
13. Weißenbach, K. y Standke, B. Anti-graffiti and easy-to-clean properties on porous mineral surfaces are achieved by using waterborne fluoroalkylsilane Systems. *Hydrophobe III, 3rd International Conference on Surface technology with Water Repellent Agents (Aedificatio Publishers)*, 2001, pp. 257-264

14. Zielecka, M. y Bujnowska, E. Silicone-containing polymer matrices as protective coatings. Properties and applications. *Progress in Organic Coatings*, vol. 55 (2006), pp. 160-167
15. Alessandrini, G., Aglietto, M., Castelvetro, V., Ciardelli, F., Peruzzi, R. y L. Toniolo, L. Comparative evaluation of fluorinated and unfluorinated acrylic copolymers as water-repellent coating materials for stone. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 76 (2000), 962-977
16. Benedetti, E., D'Alessio, A., Zini, M.F., Bramanti, E., Tirelli, N., Vergamini, P. y Moggi, G. Characterization of acrylic resins and fluoroelastomer blends as potential materials in stone protection. *Polymer International*, vol. 49 (2000), 888-892
17. European Comission. Re-treatment of Consolidated Stone Faces. EC Contract EV5V-CT94-0518, Final Report, vol. II. Laboratory and Site Tests. Bruselas, 1996
18. Nwaubani, S.O., Mulheron, M., Tilly, G.P., y Schwamborn, B. Pore-structures and water transport properties of surface-treated building stones. *Materials and structures*, vol. 33 (2000), pp. 198-206
19. Brugnara, M., Della Volpe, C., Penati, A., Siboni, S., Poli, T. y Toniolo, L. Correct use of the contact angle in the evaluation of the protective action induced from polymer coating on the stone. *Annali di Chimica*, vol. 93 (2003), pp. 881-888
20. Cardiano, P., Sergi, S., Lazzari, M. y Piraino, P. Epoxy-silica polymers as restoration materials. *Polymer*, vol. 43 (2002), pp. 6635-6640
21. Brugnara, M., Degasperi, E., Della Volpe, C., Maniglio, D., Penati, A., Siboni, S., Toniolo, L., Poli, T., Invernizzi, S., y Castelvetro, V. The application of the contact angle in monument protection: new materials and methods. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 241, 1-3 (2004), pp. 299-312
22. Rossi Manaresi, R. y Tucci, A. SEM examination of a biocalcarene treated with acrylic polymers, silane or silicone resins. *Proceedings o the 5th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone*, Lausana, vol. 2 (1985), pp 49-54. Ed. Félix, G., Presses Polytechniques Romandes
23. Ling, H., Maiqian, N. y Guozheng, L. Preparation and feasibility analysis of fluoropolymer to the sandstone protection. *Progress in Organic Coatings*, vol. 62, 2 (2008), pp. 206-213
24. Atlas of Thermoanalytical Curves Vol. 4, Akademiai Kiado, Budapest. Ed. Liptay, G. Heyden & Son LTD, Londres, 1977
25. Papenguth, H.W., Kirkpatrick, R.J., Montez, B. y Sandberg, P.A. ¹³C MAS NMR spectroscopy of inorganic and biogenic carbonates. *American Mineralogist*, vol. 74 (1989), pp. 1152-1158
26. Turov, V. V., Turova, A. A., Goncharuk, E. V. y Gun'ko, V. M. Adsorption of methane with the presence of water on oxide, polymer and carbon adsorbents studied using ¹H NMR spectroscopy at low temperatures. *Applied Surface Science*, vol. 255, 5 (2008), pp. 3310-3317
27. Mason, H.E., Frisia, S., Tang, Y., Reeder, R.J. y Phillips, B.L. Phosphorus speciation in calcite speleothems determined from solid-state NMR spectroscopy. *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 254, 3-4 (2007), pp.313-322

28. Moropoulou, A., Koulombi, N., Bakolas, A. y Haralampopoulos, G. Performance evaluation of conservation interventions to porous stone facades of historic buildings in heavily polluted urban centres. *Pittura e Vernici, European Coatings*, vol. 77, 12-13 (2001), pp. 19-28
29. Bandosz, T.J., Jagiello, J., Anderson, B. y Schwarz, J.A. Inverse gas chromatography study of modified smectite surface. *Clays and Clay Minerals*, vol. 40 (1992), pp. 306-310
30. Kuczynski, J. y Papirer, E. Energie de surface et propriétés acido-basiques de surface des oxydes de zinc et de magnésium. *European Polymer Journal*, vol. 27, 7 (1991), pp. 653-655
31. Vidal, A., Papirer, E., Jiao, W.M. y Donnet, J.B. Modification of silica surfaces by grafting of alkyl chains. I — Characterization of silica surfaces by inverse gas-solid chromatography at zero surface coverage. *Chromatographia*, vol. 23, 2 (1987), pp. 121-128
32. Calhoun, A. y Chiang, E. Determination of the surface energetics of surface modified calcium carbonate using inverse gas chromatography. *Journal of vinyl & additive technology*, vol. 12, 4 (2006), pp. 174-182
33. Oliva, V., Mrabet, B., Baeta Neves, M.I., Chehimi, M.M. y Benzarti, K. Characterisation of cement pastes by inverse gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, vol. 969, 1-2 (2002), pp. 261-272
34. D.S. Keller, D.S. y Luner, P. Surface energetics of calcium carbonates using inverse gas chromatography. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 161, 3 (2000), pp. 401-415
35. Schmitt, P., Koerper, E. y Schultz, J. y Papirer, E. Characterization, by inverse gas chromatography, of the surface properties of calcium carbonate before and after treatment with stearic acid. *Chromatographia*, vol. 25, 9 (1988), pp. 786-790
36. Perruchot, C., Chehimi, M.M., Vaulay, M-J. y Benzarti, K. Characterisation of the surface thermodynamic properties of cement components by inverse gas chromatography at infinite dilution. *Cement and Concrete Research*, vol. 36, 2 (2006), pp. 305-319
37. Shui, M. Reng, Y., Bingyin, P. y Jianri, L. Variation of surface characteristics of silica-coated calcium carbonate. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 273, 1 (2004), pp. 205 - 210
38. Price, G.J. y Ansari, D.M. Surface modification of calcium carbonates studied by inverse gas chromatography and the effect on mechanical properties of filled polypropylene. *Polymer International*, vol. 53, 4 (2004), pp. 430 - 438
39. Carrott, P.J.M. y Sing, K.S.W. Gas chromatographic study of microporous carbons. *Journal of Chromatography A*, vol.406, C (1987), pp.139-144
40. Rubio, J., Sánchez, M.J., Elvira, M.R., Rubio, F. y Oteo, J.L. Caracterización superficial de distintos materiales de construcción. *Materiales de Construcción*, vol. 56, 283 (2006), pp. 37-47
41. Cigánek, M. y Dressler, M. Expression of activity of the filler surface of composites in inverse gas chromatography. *Polymer Composites*, vol.10, 3 (1989), pp. 194-198
42. Hall, K. Rock moisture data from the Junioau icefield (Alaska) and its significance for mechanical weathering studies *Permafrost and Periglacial Processes*, vo. 2, 4 (1991), pp. 321-330

43. Prick, A. Critical Degree of Saturation as a Threshold Moisture Level in Frost Weathering of Limestones. *Permafrost and Periglacial Processes*, vol. 8, 1 (1997), pp. 91-99
44. Everett, D.H. The thermodynamics of frost damage to porous solids. *Transactions of the Faraday Society, Royal Society of Chemistry*, vol. 57 (1961), pp.1541-1551
45. Hallet, B., Walder, J.S. y Stubbs, C.W. Weathering by segregation ice growth in microcracks at sustained subzero temperatures: Verification from an experimental study using acoustic emissions. *Permafrost and Periglacial Processes*, vol. 2, 4 (1991), pp. 283-300
46. Powers, T. C. A working hypothesis for further studies of frost resistance of concrete. *ACI Journal. Proceedings*, Detroit, vol. 41, 4 (1945), pp. 245-272
47. French Standar AFNOR, 1975. NF b 10-513: Limestone Test for resistance to freezing
48. Zielecka, M., Bujnowska, E. y Bajdor, K. Siloxane-containing polymer matrices as coating materials. *Journal of Coatings Technology and Research*, vol. 4, 3 (2007), pp. 275-281
49. Wilczynska-Michalik, W. y Michalik, M. Celestite in the weathering crust on limestone exposed to an urban atmosphere in Cracow (Poland), *Mineralogica Polonica* vol. 37, 2 (2006), pp. 133-142
50. Van Hees, R.P.J. y Larbi, J.A. The conservation of the sculpture work of the national monument in Amsterdam. 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venecia 19-24 junio 2000, pp. 523-531
51. Theoulakis, P. y Tzamalís, A. Effectiveness of surface treatments for sedimentary limestone in Greece. 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venecia 19-24 junio, pp.493-501.
52. Maxová, I. Changes in properties of stone treated with historical or modern conservation agents. 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venecia 19-24 junio, pp. 395-402
53. Amoroso, G.C. y Fassina, V. Stone Decay and Conservation. *Atmosphere Pollution, Clearing, Consolidation and Protection. Materials Science Monograph 11*. Elsevier, Amsterdam, 1983
54. Grossi, C.M., Brimblecombe, P. y Harris, I. Predicting long term freeze-thaw risks on Europe built heritage and archaeological sites in a changing climate. *Science of The Total Environment*, vol. 377, 2-3 (2007), pp. 273-281
55. Lautridou J.P. y Ozouf J.C. Experimental frost shattering: 15 years of research at the Centre de Géomorphologie du CNRS. *Progress in Physical Geography*, vol. 6 (1982); pp. 215-232
56. Böke, H., Göktürk, E.H., Caner-Saltik, E.N. y Demirci, S. Effect of airborne particle on SO₂-calcite reaction. *Applied Surface Science*, vol. 140, 1-2 (1999), pp. 70-82
57. D'Alessio, A., Turchi, F., Narducci, P., Vergamini, P., Ciardelli, F. y Catanorchi, S. Fluorinated polymers as stone-protective materials: an FTIR study on intermolecular interactions. *Polymer International*, vol. 53 (2004), pp. 1567-1571

58. Fortes-Revilla, C. y Blanco-Varela, M.T. Influencia de tratamientos de hidrofugación en las propiedades de morteros de cal y cal y puzolana. *Materiales de Construcción*, vol. 51, 262 (2001), pp. 39-52

4.5. ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN ANTIGRAFFITI/GRANITO

4.5.1. Caracterización mineralógica

4.5.1.1. DRX

El estudio por DRX del granito revela que está constituido mayoritariamente por cuarzo (Q, JCPDS 079-1910), feldespato potásico (ortoclasa) (K, JCPDS 086-0439), plagioclasas (P, JCPDS 076-0758 (albita), JCPDS 083-1939 (andesina)), biotita (Bt, JCPDS 073-1661) y clorita como mineral secundario (Cl, JCPDS 013-0003) (Figura 4.5.1.).

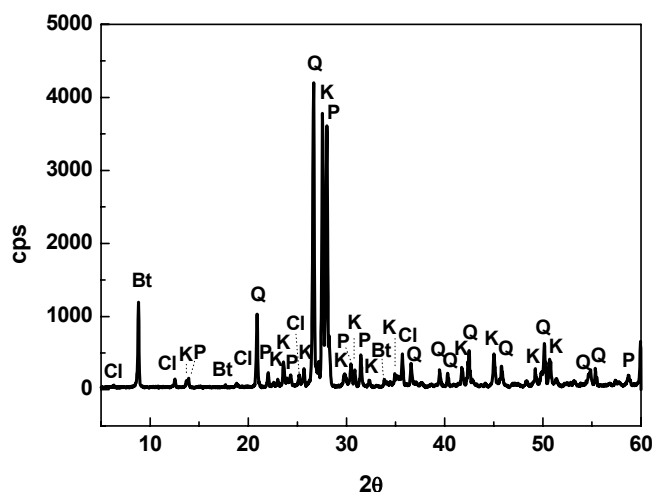


Figura 4.5.1.- Difractograma del granito, Q = cuarzo, K = feldespato potásico, P = plagioclasas, Bt = biotita, Cl = clorita

4.5.1.2. FTIR

En el espectro infrarrojo del granito (Figura 4.5.2.), la banda más intensa a 1086 cm^{-1} se asigna a la vibración de tensión asimétrica de los grupos Si-O del cuarzo (1). El doblete a 794 y 777 cm^{-1} (tensión simétrica Si-O), junto con las señales a 1163 (tensión asimétrica Si-O), 694 (deformación simétrica Si-O) y 461 cm^{-1} (vibración de deformación simétrica), son también bandas de absorción características de este mineral (1,2). El hombro a 1012 cm^{-1} representa la vibración de tensión Al-O-Si (3) y las vibraciones simétricas se registran a frecuencias inferiores (727 y 642 cm^{-1}) (4). Por último las bandas a 584 y 530 cm^{-1} son características de las vibraciones de deformación

O-Si(Al)-O, simétrica y asimétrica respectivamente (1), de los feldespatos y los filosilicatos.

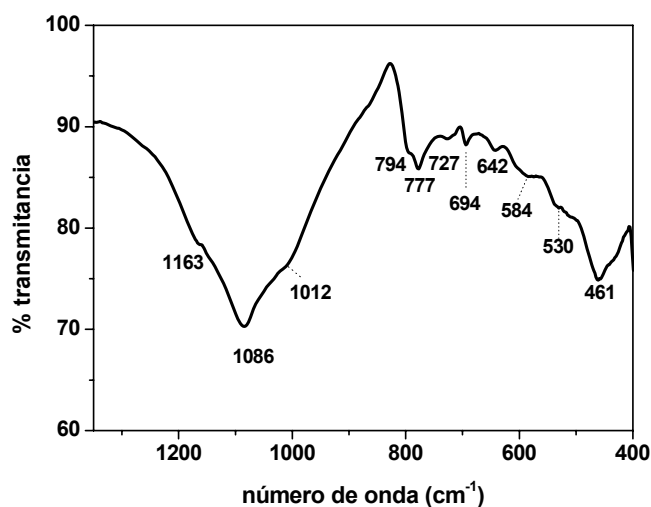


Figura 4.5.2.- Espectro infrarrojo del granito

4.5.2. Análisis petrográfico. Microscopía óptica

De la caracterización petrográfica del granito se concluye que se trata de un monzogranito (mayor proporción de plagioclasas que de feldespato potásico) de textura inequigranular seriada y en el que no se aprecia orientación mineral (Figura 4.5.3.). Sus componentes principales son, cuarzo, plagioclasas, feldespato potásico (ortoclasa) y biotita, esta última alterada a clorita. Las plagioclasas que se distinguen por su maclado polisintético y por su zonado (Figura 4.5.3.) están también algo alteradas al igual que la ortosa (aspecto moteado debido a inclusiones finas de micas). Se ha observado alguna textura antipertítica de exolución en plagioclasas.

4.5.3. Caracterización físico-hídrica

4.5.3.1. Caracterización física

4.5.3.1.1. Color y brillo

Se han determinado distintos parámetros cromáticos en las superficies del granito, antes y después de ser impregnadas con los dos *antigraffiti* (Tabla IV.5.1.).

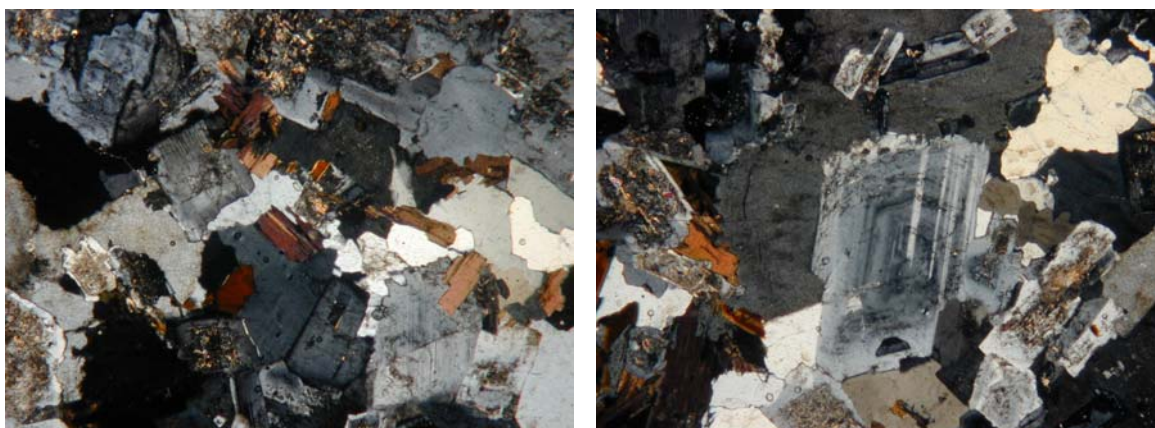


Figura 4.5.3.- Imágenes de microscopía óptica del granito. Izquierda, aspecto general (x2, NX) donde se observan cristales pardos de biotita, cristales subidiomorfos de feldspatos y plagioclasas alterados (moteados naranjas) y alotriomorfos de cuarzo (colores blancos y grises limpios). Derecha, (x2, NX), fenocristal de plagioclasa en el centro de la imagen, con zonado característico de cambios en la composición de la solución sólida, y en la parte superior, pequeños cristales de ortosa caracterizados por macla de dos individuos

Se observa como la aplicación de los dos tratamientos, provoca un ligero oscurecimiento de las superficies (L^* disminuye) y un incremento de la tonalidad amarilla (b^* aumenta), como sucede en otras variedades graníticas impregnadas con tratamientos hidrofugantes (5). Las variaciones de color total (ΔE^*) determinadas son importantes, si bien estos resultados no se pueden adoptar en sentido estricto dada la naturaleza polimineral del sustrato. Así Di Gennaro, F. *et al.* (6), consideran que el análisis de las variaciones cromáticas no es aplicable a este tipo materiales.

Tabla IV.5.1.- Parámetros cromáticos de la superficie del granito sin impregnar, e impregnada con los dos tratamientos, Protectosil (Granito – P) y Ormosil (Granito – O)

	L^*	a^*	b^*	C^*	h	IB	IA	ΔE^*	UB
Granito	72,58 $\pm 2,02$	0,05 $\pm 0,17$	2,40 $\pm 0,44$	2,40 $\pm 0,44$	88,93 $\pm 3,94$	36,56 $\pm 3,94$	4,58 $\pm 0,91$		0,2 $\pm 0,1$
Granito - P	66,98 $\pm 2,28$	0,35 $\pm 0,11$	3,87 $\pm 0,49$	3,89 $\pm 0,49$	84,83 $\pm 1,74$	23,00 $\pm 0,39$	8,47 $\pm 1,79$	5,85 $\pm 2,17$	0,4 $\pm 0,2$
Granito - O	61,08 $\pm 4,09$	0,28 $\pm 0,08$	3,47 $\pm 0,57$	3,48 $\pm 0,57$	85,34 $\pm 1,29$	20,62 $\pm 3,74$	7,66 $\pm 1,26$	11,55 $\pm 1,65$	0,1 $\pm 0,1$

4.5.3.1.2. Porosimetría de mercurio

Las determinaciones porosimétricas del material pétreo antes y después de ser impregnado (brocha), se muestran en la Figura 4.5.4. y en la Tabla IV.5.2. Se caracteriza la variedad de granito “Gris Quintana” por su baja porosidad (1,5% volumen), que se ve reducida significativamente, un 49%, tras la aplicación del material híbrido (Ormosil), que rellena por completo los poros de diámetro inferior a 1 μm . El Protectosil en cambio no la modifica.

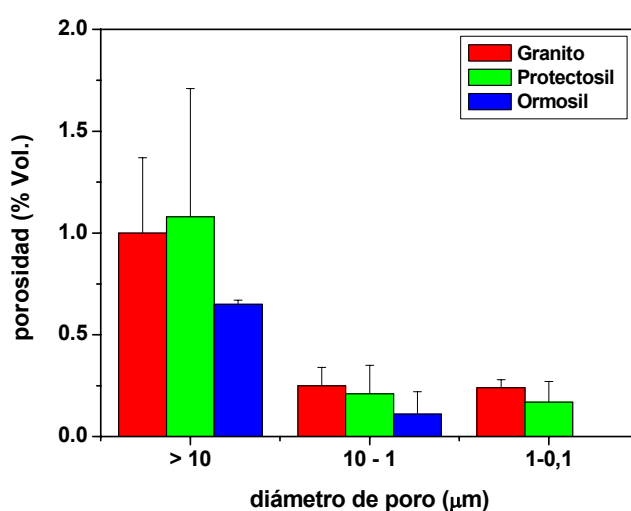


Figura 4.5.4.- Distribución de tamaño de poros del granito sin tratar (barras rojas) y tras la aplicación de los *antigraffiti*, Protectosil (barras verdes) y Ormosil (barras azules)

Tabla IV.5.2.- Porosidad total y distribución de tamaños de poros del granito sin impregnar, e impregnado con los dos tratamientos, Protectosil (Granito – P) y Ormosil (Granito – O) (% Volumen)

	Porosidad (% volumen)			
	total	> 10 μm	10-1 μm	1-0,1 μm
Granito	1,48 \pm 0,43 (100%)	1,00 \pm 0,37 (67,57%)	0,25 \pm 0,09 (16,89%)	0,23 \pm 0,04 (15,54%)
Granito - P	1,46 \pm 0,68 (100%)	1,08 \pm 0,63 (73,97%)	0,21 \pm 0,14 (14,38%)	0,17 \pm 0,10 (11,64%)
Granito - O	0,75 \pm 0,09 (100%)	0,645 \pm 0,02 (86%)	0,105 \pm 0,11 (14%)	0 (0%)

De acuerdo a Di Gennaro, F. *et al.* (6), la baja porosidad total de un substrato permite un mejor comportamiento de los tratamientos *antigraffiti*, porque sólo cuando estos penetran menos, actúan como barrera física frente a las pintadas.

4.5.3.2. Caracterización hídrica

4.5.3.2.1. Porosidad accesible al agua y coeficiente de saturación

Los valores de porosidad accesible y coeficiente de saturación del granito, antes y después de ser impregnado, son muy bajos (Tabla IV.5.3.), especialmente los de las muestras tratadas con Ormosil, que vienen de nuevo a confirmar la mayor capacidad de este tratamiento para rellenar los poros del sustrato.

Tabla IV.5.3.- Porosidad accesible al agua (% volumen) y coeficiente de saturación (% masa) del granito antes y después de la aplicación de los antigraffiti, Protectosil (Granito – P) y Ormosil (Granito - O)

	Porosidad accesible al agua (% volumen)	Coeficiente de saturación (% masa)
Granito	0,48 ± 0,06	0,31 ± 0,09
Granito - P	0,61 ± 0,14	0,49 ± 0,24
Granito - O	0,14 ± 0,14	0,21 ± 0,18

4.5.3.2.2. Permeabilidad al vapor de agua

La baja permeabilidad del granito, $6,75 \cdot 10^{-13}$ kg/m s Pa, apenas disminuye tras la aplicación del tratamiento fluorado, mientras que el Ormosil la reduce en torno a un 19% (Tabla IV.5.4.). Estos resultados muestran una clara correlación con las determinaciones de porosimetría de mercurio, que señalan la mayor capacidad del Ormosil para rellenar los poros del material pétreo (sellado completo de los de menor diámetro, entre 1 y 0,1 μm).

El trabajo de Rivas, T. *et al.* (7) es uno de los pocos estudios de permeabilidad al vapor de agua en rocas graníticas, y plantea entre sus objetivos, determinar si esta propiedad física, muy baja en este tipo de materiales (y dependiente de su anisotropía), es suficientemente sensible para discriminar los efectos de la aplicación de tratamientos hidrofugantes. De las tres variedades graníticas que ensayan, en la de permeabilidad similar a la “Gris Quintana” (Baleante no alterada) determinan descensos del 15,4

(siloxano oligomérico) y del 17,9 % (etilmetoxisiloxano), si bien este último, de acuerdo al análisis estadístico, está relacionado con la anisotropía del material. El siloxano oligomérico modificó realmente la permeabilidad del substrato de igual forma que el Ormosil.

Tabla IV.5.4.- Permeabilidad al vapor de agua del granito y descenso de permeabilidad de las muestras tratadas con Protectosil (Granito – P) y Ormosil (Granito – O)

Granito	Granito - P	Granito - O
$\delta \cdot 10^{-13}$ (kg/ m s Pa)	descenso %	
6,75 \pm 0,79	1,54 \pm 0	18,56 \pm 0,82

La composición polimineral y el tipo de porosidad (fisura) de rocas graníticas hace imposible comparar sus resultados de permeabilidad, con los de otros materiales de construcción (7).

4.5.3.2.3. Ensayo de absorción de agua a baja presión

El ensayo de la pipa revela la similar capacidad de ambos tratamientos protectores, para reducir la cantidad de agua absorbida por la superficie del granito (Figura 4.5.5.), al considerar que las diferencias observadas en los descensos de la columna de agua no son significativas, al ser la mínima unidad de la escala graduada de 0,1 ml. El coeficiente de absorción del material sin impregnar es ya característico de superficies correctamente hidrofugadas, 0,35 kg/m² h (0,20 ml por 5,7 cm²) (8).

Siguiendo con la metodología desarrollada en anteriores capítulos, se ha determinado el grado de protección proporcionado por los dos tratamientos a la superficie del granito, a lo largo de distintos intervalos de tiempo. (Tabla IV.5.5.). Atendiendo a las consideraciones previas (0,1 ml es la mínima unidad de la escala graduada), las diferencias de porcentajes de protección no deben ser consideradas relevantes.

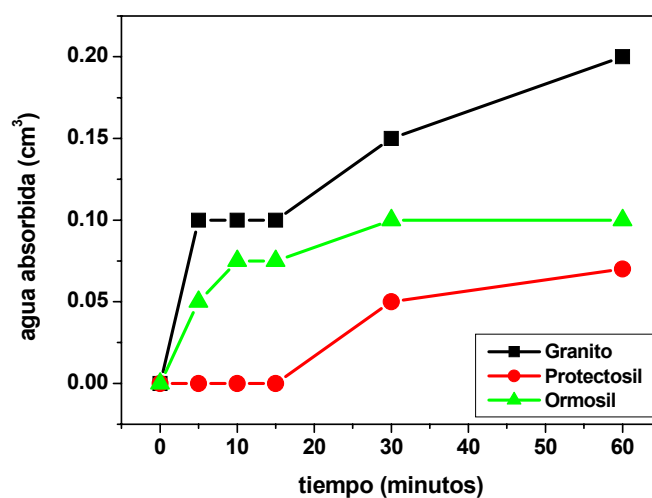


Figura 4.5.5.- Evolución con el tiempo de la cantidad de agua absorbida por la superficie del granito, antes y después de ser tratado en superficie, con los antigraffiti

Tabla IV.5.5.- Porcentajes de protección en los distintos intervalos de tiempo (ensayo de la pipa)

	tiempo (minutos)	5	10	15	30	60
Protectosil	RP %	100	100	100	67	65
Ormosil		50	25	25	33	50

4.5.3.2.4. Ensayo de absorción de la gota

Las superficies de granito impregnadas con ambos tratamientos, repelen completamente el agua (gotas de 1 ml depositadas desde una altura de 1 cm) (Tabla IV.5.6.). Idénticos resultados determinan Fort, R. *et al.* (9), tras impregnar una variedad granítica (original del Palacio Real de Madrid) con siloxanos. (La aplicación de ceras y metil-metacrilatos en cambio, no proporciona resultados aceptables).

4.5.3.2.5. Ángulo de contacto y rugosidad

La hidrofobicidad de las superficies resulta fundamentalmente del estado de auto-asociación del agua (interacción polar entre las moléculas de agua, que forma una red tridimensional de enlaces de hidrógeno, más o menos ordenada en contacto con una

superficie polar). La considerada tradicionalmente como medida clave de la estructura del agua y por tanto de la hidrofugacidad es el ángulo de contacto, que la ecuación de Young-Laplace define como un ángulo estático, el que forman las gotas de agua depositadas sobre las superficies **(10)**.

Tabla IV.5.6.- Porcentajes de agua repelida y absorbida por las superficies del granito impregnadas con los dos antigraffiti, Protectosil (Granito – P) y Ormosil (Granito – O)

Tipo de superficie	% H ₂ O absorbida	% H ₂ O repelida
Granito- P	0	100
Granito - O	0	100

En relación a las determinaciones de los ángulos dinámicos en el granito, la presencia de ambos *antigraffiti* provoca un importante ascenso del de avance, mientras que el incremento del de retroceso no es tan acusado (Tabla IV.5.7.). Si se considera el error de las determinaciones, los valores de los ángulos de avance y retroceso son similares en ambas superficies tratadas, mientras que entre las medidas de histéresis las desigualdades son evidentes.

La diferencia entre el ángulo de avance y el de retroceso (histéresis) es producto de las heterogeneidades superficiales, porosidad y rugosidad de las muestras **(11)**. Considerando similares estos dos últimos parámetros en el granito impregnado con los dos *antigraffiti* (apartado 4.5.3.1.2. y Tabla IV.5.7.), la mayor histéresis determinada en el material recubierto con Protectosil se puede atribuir a la propia naturaleza del tratamiento fluorado, responsable al mismo tiempo de la mayor dispersión de las medidas de los ángulos. Como señalan Brugnara, M. *et al.* **(12)**, el incremento de la complejidad de las cadenas laterales de los polímeros aumenta la heterogeneidad de las superficies y por tanto la histéresis. Concluyen estos autores además, que las diferencias en el grado de recubrimiento de la superficie de un material hacen que la histéresis dependa más de uno u otro factor, así si una superficie ha sido cubierta eficientemente (de manera más homogéneas), la rugosidad de la muestra es la principal responsable de la diferencia entre el ángulo de avance y retroceso, mientras que cuando la cantidad de

producto aplicado es menor, mayor es la histéresis producto de las heterogeneidades superficiales.

Tabla IV.5.7.- Ángulo de contacto dinámico de avance (θ_a) y retroceso (θ_r), histéresis (θ_h), (en grados) y rugosidad (R_a , μm) del granito sin impregnar e impregnado con los dos antigraffiti, Protectosil (Granito – P) y Ormosil (Granito – O)

	θ_a (°)	θ_r (°)	θ_h (°)	R_a (μm)
Granito	31,88 \pm 4,54	20,75 \pm 8,30	11,14 \pm 8,38	1,19 \pm 0,57
Granito - P	123,34 \pm 7,22	53,04 \pm 7,67	70,30 \pm 9,76	1,41 \pm 0,60
Granito - O	117,30 \pm 2,33	63,89 \pm 4,79	53,40 \pm 4,40	1,11 \pm 0,49

La hidro-repelencia de las superficies se evalúa habitualmente a partir del ángulo estático que se corresponde con el de avance (12) empleado en este estudio (Tabla IV.5.8.). Considerando el mayor incremento experimentado por este último tras la aplicación de Protectosil, $\Delta\theta_a = 91,46^\circ$, y Ormosil, $85,42^\circ$ (Tabla IV.5.7.), en relación al provocado por dos hidrofugantes impregnados sobre variedades graníticas (5) (Tabla IV.5.8.), es posible establecer el superior comportamiento hidro-repelente de ambos *antigraffiti*. El mayor ascenso del ángulo también está relacionado con la menor porosidad del granito “Gris Quintana”. Así en el granito más poroso de la referencia bibliográfica (RA) (Tabla IV.5.8.), se producen los menores incrementos del ángulo de avance, mientras que el superior aumento tras la aplicación de los hidrofugantes, tiene lugar en la variedad menos porosa (AX).

Tabla IV.5.8.- Ángulo de contacto estático en variedades graníticas y su incremento tras la aplicación de tratamientos hidrofugantes, Rivas, T. et al. (5)

Muestra	Porosidad accesible al agua	θ_a (°) sin tratar	$\Delta\theta_a$ (°) etilmetoxisiloxano	$\Delta\theta_a$ (°) siloxano oligomérico
AX	2,06	50	58	83
RS	2,07	62	47	69
RA	5,53	64	43	62
BS	2,84	58	45	77
BA	4,83	59	51	75

Sin embargo no es clara la adopción del valor del ángulo de avance para determinar la eficacia hidrofugante de tratamientos protectores. Brugnara, M. et al. (13)

señalan que la efectividad de un tratamiento protector se entiende más correctamente considerando el ángulo de retroceso, al observar experimentalmente en un material rugoso y muy poroso (superior al 30%, piedra Noto), ángulos de avance superiores a los 140° tras la aplicación de distintos polímeros. Estos valores que deberían señalar que la superficie de la piedra es extremadamente hidrofóbica, no se correlacionan en cambio con la significativa absorción de agua que experimenta el material y sí con su elevada rugosidad (12).

El granito sin tratar presenta un ángulo de avance pequeño e inferior al resto de materiales de construcción seleccionados (Tabla IV.5.9.) y sin embargo se caracteriza por su elevada hidro-repelencia, como ha puesto de manifiesto el ensayo de la pipa, condicionada por su baja porosidad. Las determinaciones del ángulo dinámico en un vidrio (14) (idéntico valor obtenido por el método estático (15)), también confirman las anteriores consideraciones, al poseer el mayor de los ángulos de retroceso, y la menor histéresis producto de su baja rugosidad (Tabla IV.5.9.)

Tabla IV.5.9.- Ángulo de contacto dinámico de avance y retroceso de distintos materiales de construcción, incluido el vidrio

	Θ_a (°)	Θ_r (°)	Θ_h (°)	Ra (μm)
Vidrio (14)	42,31 \pm 0,54	35,00 \pm 1,58	7,31 \pm 2,12	0,05 \pm 0,03
Granito	31,88 \pm 4,54	20,75 \pm 8,30	11,14 \pm 8,38	1,19 \pm 0,57
Mortero de cal	58,79 \pm 4,50	sin determinar	s.d.	1,99 \pm 2,36
Mortero de cemento	48,43 \pm 5,01	sin determinar	s.d.	2,77 \pm 1,18
Caliza	62,02 \pm 9,46	sin determinar	s.d.	1,89 \pm 0,41
Ladrillo* (*una de sus cara vista)	48,05 \pm 3,41	sin determinar	s.d.	1,21 \pm 0,21

s.d. = sin determinar

En materiales pétreos el ángulo de avance aumenta con la aplicación de un tratamiento superficial, incluso para muy bajas concentraciones de producto, mientras que para incrementar el de retroceso es necesaria una mayor cantidad de tratamiento que elimine la energía de la piedra desprotegida (12). Por tanto, considerando el valor del ángulo de retroceso como el idóneo para determinar la hidro-repelencia de una

superficie, se considera que el Ormosil proporciona un mejor resultado que el Protectosil sobre la superficie del granito, aunque sin destacar especialmente sobre éste.

4.5.3.2.6. Análisis comparativo de los diversos métodos de medida de hidro-repelencia

Los resultados del ensayo de la pipa (apartado 4.5.3.2.3.) señalan la pequeña capacidad de absorción de agua del granito sin impregnar, que la aplicación de los dos *antigraffiti* reduce. De acuerdo a estas determinaciones y a las del ensayo de la gota (apartado 4.5.3.2.4.), no es posible establecer un diferente comportamiento protector de ambos tratamientos. (Se considera que las diferencias observadas en los descensos de la columna de agua contenida en la pipa, no son significativas al ser la mínima unidad de la escala graduada de 0,1 ml).

Sin embargo, las medidas del ángulo de retroceso permiten destacar ligeramente al Ormosil como mejor hidrofugante sobre la superficie del granito. (Los valores de los ángulos de avance no son muy diferentes en ambos tipos de superficies impregnadas, atendiendo a la dispersión de las medidas obtenidas).

4.5.4. Determinación de la profundidad de penetración de los tratamientos protectores

4.5.4.1. BSE/EDX

Para determinar la profundidad a la que penetran los tratamientos protectores en un material poco poroso, y ante la imposibilidad de analizar su distribución a través de imágenes SEM de electrones secundarios, se ha recurrido a la detección de elementos característicos de la composición de los dos *antigraffiti*, a través del análisis EDX.

En el caso del Protectosil, la distribución de F en una sección del granito (Figura 4.5.6.), permite señalar la nula profundidad de penetración del tratamiento protector, condicionada por la naturaleza poco porosa del sustrato (espesor del tratamiento en

superficie próximo a 5 micras). Sólo en zonas con fisuración, se localiza en profundidad (detectado hasta 75 micras).

El bajo contenido en Zr del Ormosil, no permite en cambio, determinar mediante esta técnica su distribución en profundidad.

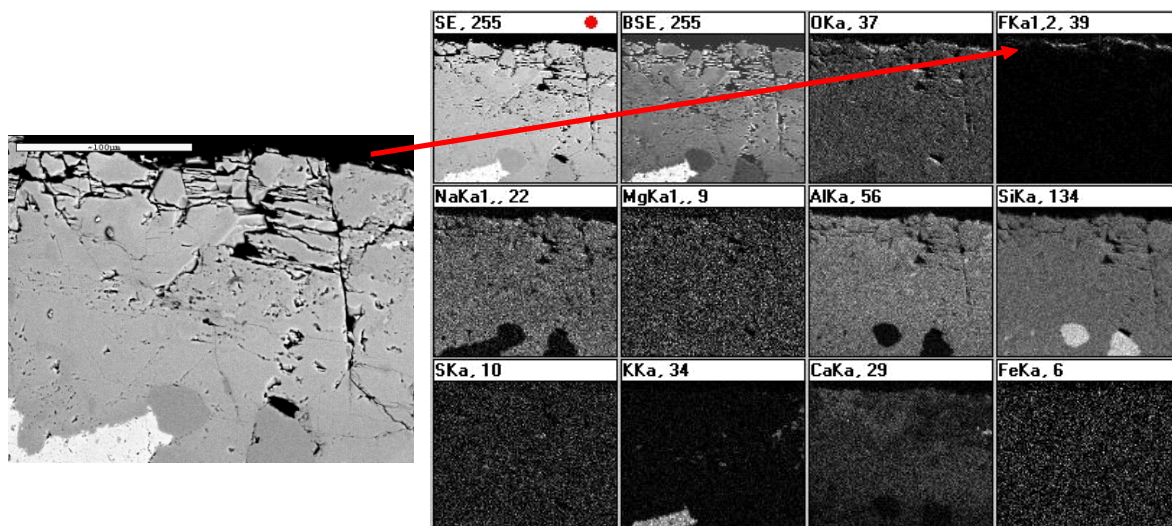


Figura 4.5.6.- Micrografía de una sección transversal del granito, junto con “mapping” de distintos átomos, incluido el flúor

4.5.4.2. Raman

A través de la adquisición de espectros Raman en una sección de la muestra impregnada con Ormosil, se ha determinado su profundidad de penetración. Se ha empleado como banda de seguimiento la de tensión simétrica de los grupos CH_3 a 2910 cm^{-1} , claramente visible en el espectro de la superficie del material tratado (Figura 4.5.7.) y hasta las primeras 15 micras, a contar desde el borde de la muestra.

Por este mismo procedimiento no ha sido posible detectar la presencia del tratamiento fluorado (Figura 4.5.8.), ya que no se han distinguido ninguna de sus señales características. Únicamente se han observado las del sustrato a 1128 , 511 y 474 cm^{-1} , atribuidas respectivamente a las vibraciones de tensión asimétrica T-O de grupos TO_4 (16), y a las de deformación, Al-O-Si de los feldespatos (17) y Si-O-Si del cuarzo (18).

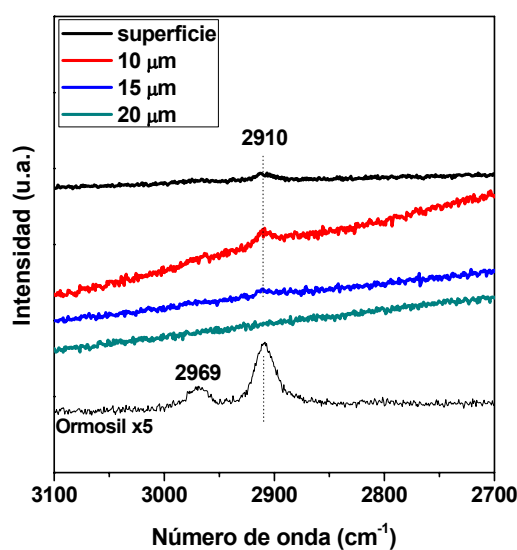


Figura 4.5.7.- Espectros Raman del granito impregnado con Ormosil, en la superficie del sustrato y en profundidad, junto con el espectro del propio tratamiento (x5 = intensidad multiplicada por 5 para mejorar la visualización)

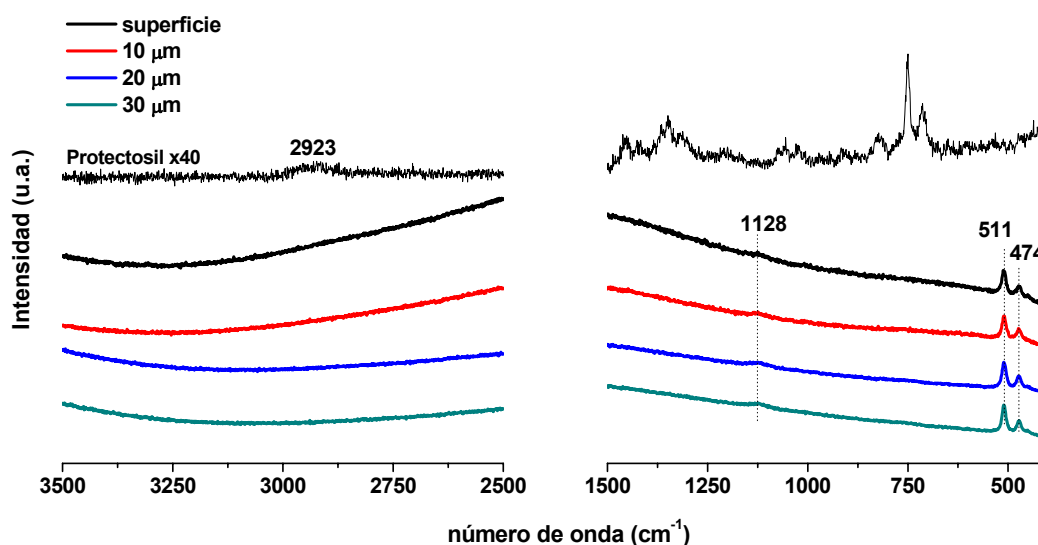


Figura 4.5.8.- Espectros Raman del granito impregnado con Protectosil, en la superficie del sustrato y en profundidad junto con el espectro del propio tratamiento (x40 = intensidad multiplicada por 40, para mejorar la visualización)

Para el granito, material de muy baja porosidad, ambos tratamientos, cuyas distribuciones en profundidad se han determinado a través de diferentes técnicas (BSE/EDX (Protectosil) y espectroscopía Raman (Ormosil)), permanecen en superficie con espesores aproximados de unas 10 μm.

4.5.5. Estudio de la interacción del sustrato en polvo con los tratamientos

4.5.5.1. FTIR

La presencia del Protectosil, aplicado en dos diferentes concentraciones sobre el granito molido, no es claramente visible en los respectivos espectros infrarrojos (Figura 4.5.9.). Se observa, cuando mayor es la concentración de producto, la aparición de pequeñas inflexiones (1242 y 1444 cm^{-1}) en torno a la principal banda de los silicatos, atribuidas a las vibraciones de grupos C-F y Si-O-Si del tratamiento fluorado. El Ormosil en cambio, cuando su dilución en n-propanol es menor (75%), se distingue en el espectro de la mezcla por la presencia de la banda a 1263 cm^{-1} , característica de la deformación simétrica C-H (SiCH_3).

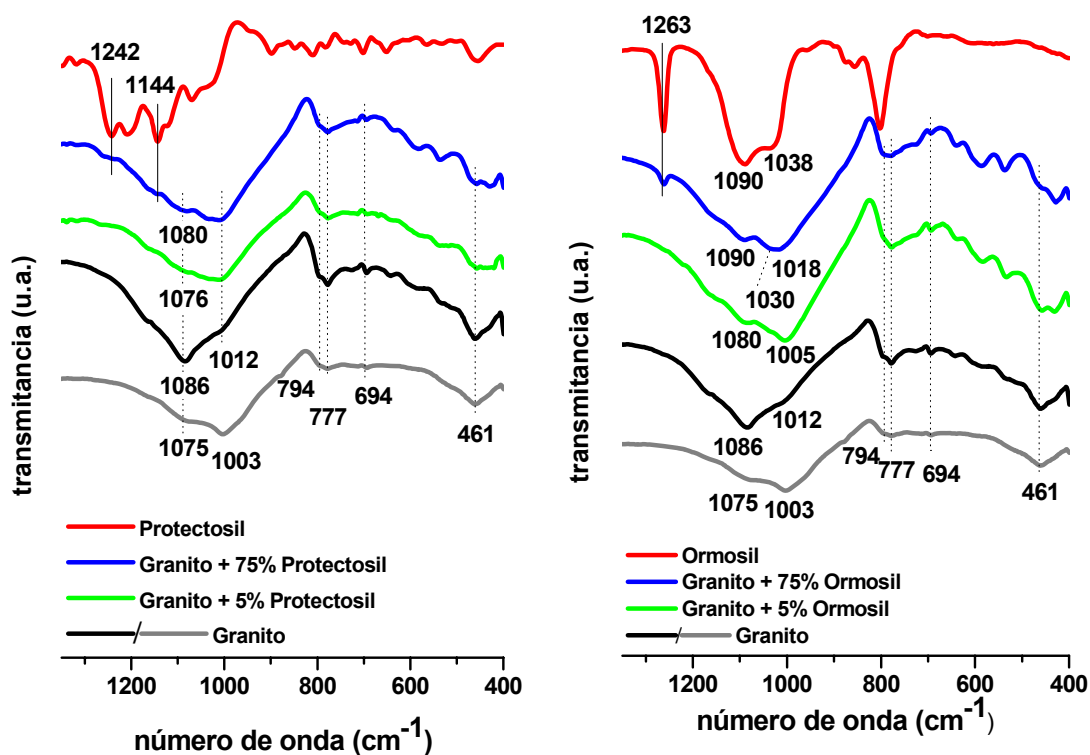


Figura 4.5.9.- Espectros infrarrojos (transmisión) del granito impregnado con distintos grados de dilución (5 y 75%) de los antigraffiti, Protectosil (izquierda) y Ormosil (derecha), junto con los del sustrato y tratamientos, a modo de referencia

Las diferencias de posición de las bandas del sustrato en el intervalo $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ (Figura 4.5.9.), producto de su naturaleza polimineral, evidenciadas al representar

dos espectros de referencia del material sin impregnar, no permiten en principio establecer la existencia de algún tipo de interacción química entre éste y los dos *antigraffiti* (en el resto de las bandas no se observan desplazamientos). Esta técnica por tanto, no parece la más adecuada para determinar posibles interacciones, sin embargo la adquisición de nuevos espectros infrarrojos (ATR) (Figura 4.5.10.), las descartan definitivamente, al no observarse el desplazamiento de la principal banda de vibración Si(Al)-O ($990-995\text{ cm}^{-1}$).

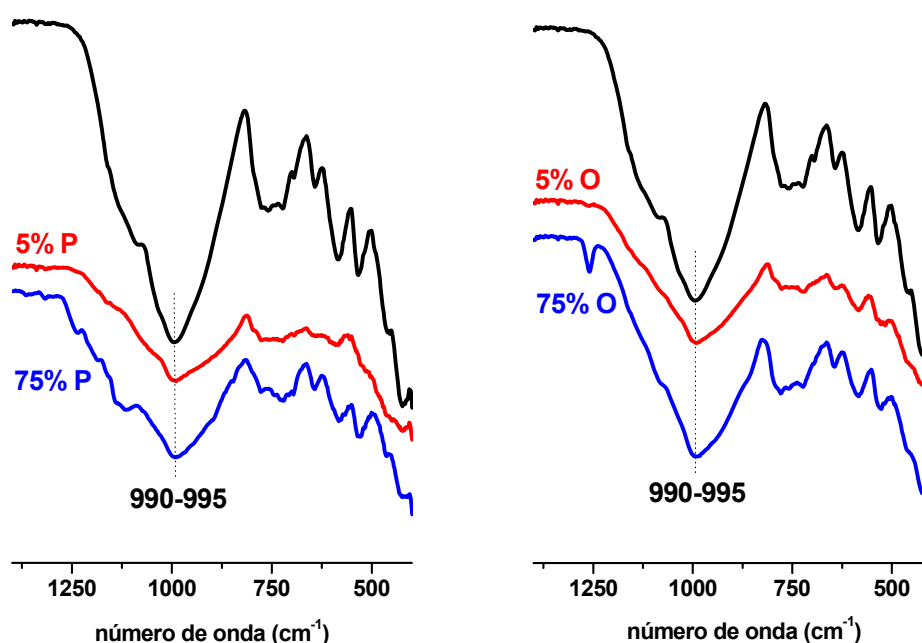


Figura 4.5.10.- Espectros infrarrojos (ATR) del granito, antes (línea negra) y después ser impregnado con los dos *antigraffiti*, Protectosil (izquierda) y Ormosil (derecha), en dos concentraciones (5 y 75%)

4.5.5.2. Análisis termogravimétrico y de flujo de calor

La Figura 4.5.11. muestra las curvas TG, DTG y de flujo de calor del granito sin impregnar e impregnado con los dos tratamientos *antigraffiti* (al 75%), en atmósfera de aire. De los análisis termogravimétricos, TG y DTG, se deduce la mínima presencia de los recubrimientos en las muestras analizadas, al no detectarse variaciones de peso significativas producto de su descomposición.

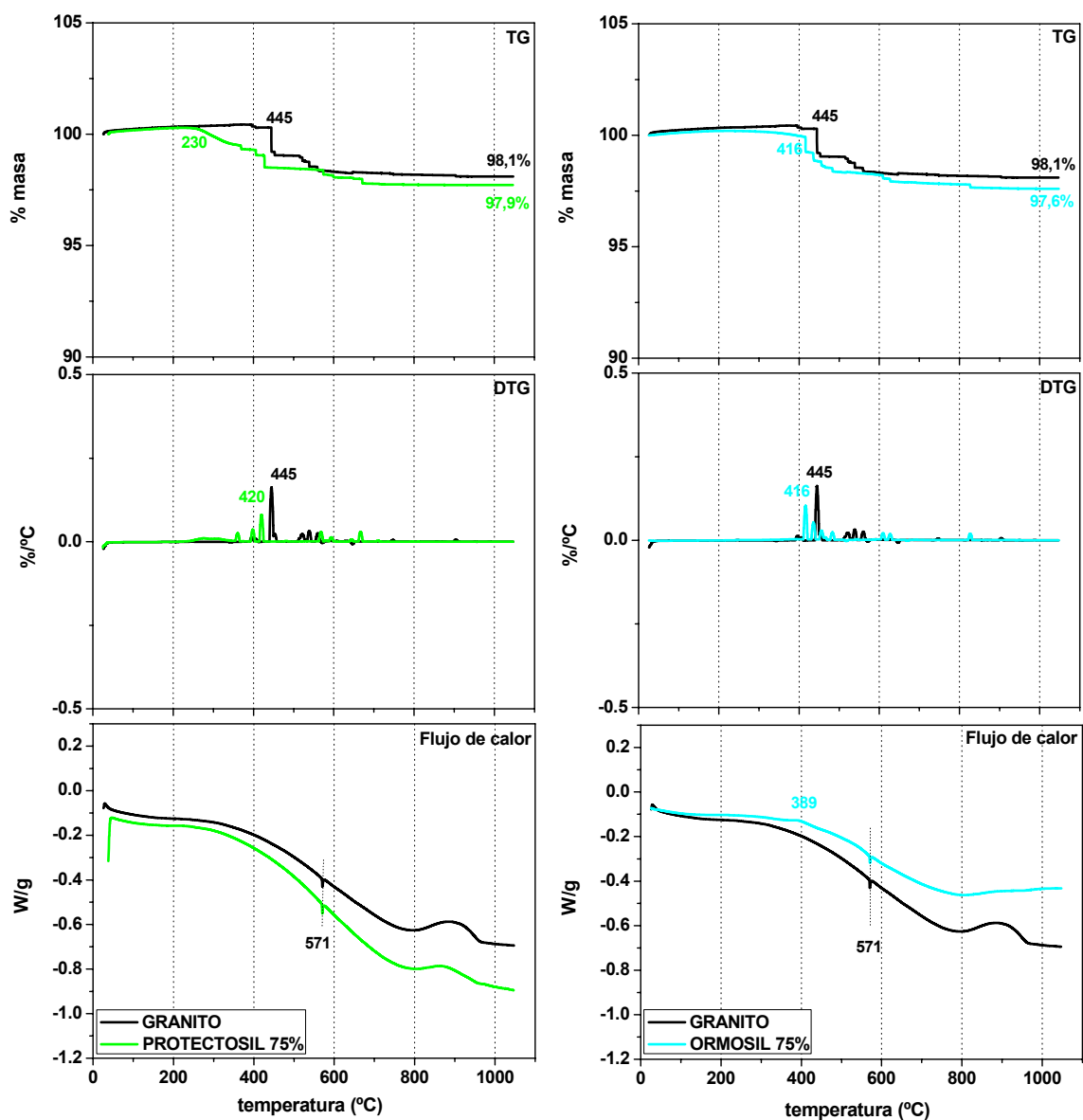


Figura 4.5.11.- Curvas, de arriba a abajo, TG, DTG y DSC del granito sin impregnar, e impregnado con Protectosil (izquierda) y Ormosil (derecha) (75% de antigraffiti disuelto en su respectivos disolventes)

El análisis del flujo de calor (Figura 4.5.11.) revela una señal endotérmica a 571°C, que corresponde a la transformación polimórfica de cuarzo α a β (19). La débil señal exotérmica a 389°C en el granito impregnado con Ormosil es debida la descomposición del tratamiento protector. La inflexión en torno a los 885°C presente en las curvas de flujo de calor de algunas de las muestras es un *artifact* del equipo (en torno a esta temperatura sólo cabría esperar la presencia de la señal endotérmica de deshidroxilación de la biotita, y la exotérmica de nucleación de la mullita (20, 21)). No

se puede por tanto a través de esta técnica, determinar la existencia de interacción alguna entre el granito y los dos *antigraffiti*.

4.5.5.3. BET

El granito posee una baja superficie específica, $0,24 \text{ m}^2/\text{g}$, que disminuye considerablemente cuando el material se impregna con el tratamiento fluorado (Figura 4.5.12.). El N_2 no se adsorbe sobre las partículas de granito tratadas con Ormosil, probablemente por la mayor capacidad de este tratamiento para rellenar de los poros del material, manifestada previamente a través de porosimetría de mercurio en poros de mayor tamaño que los observados por BET, y/o por la repelencia al gas de éste y del anterior tratamiento.

De las distribuciones de tamaño de poros (Figura 4.5.13.) se concluye, que los de mayor diámetro del granito, entre 5 y 200 nm, se rellenan por completo con Protectosil, independientemente de su grado de dilución, mientras que los más pequeños sólo parcialmente.

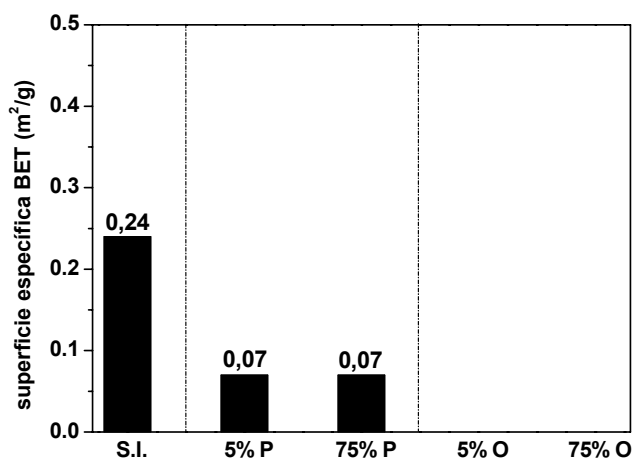


Figura 4.5.12.- Superficie específica BET (m^2/g) del granito sin impregnar (S.I.) y después de ser tratado con distintos porcentajes (5 y 75%) de los tratamientos *antigraffiti* (P = Protectosil y O = Ormosil)

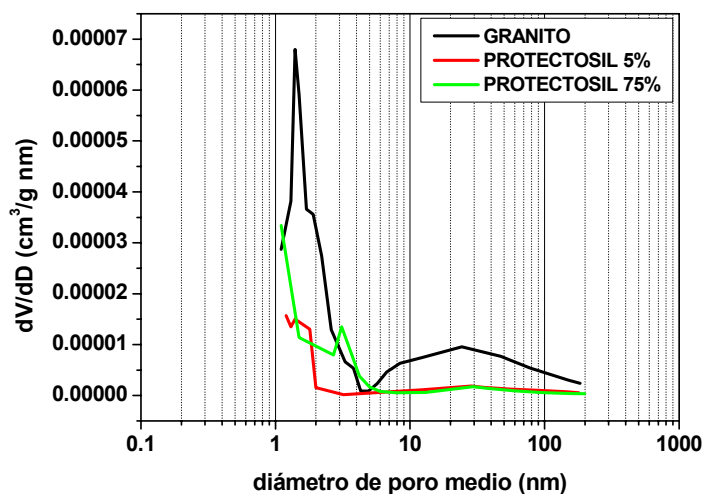


Figura 4.5.13.- Distribución de tamaños de poros del granito antes y después de ser impregnado con distintas proporciones de Protectosil

4.5.5.4. RMN

La posible interacción de los tratamientos *antigraffiti* y el granito también ha sido estudiada a través de resonancia magnética nuclear de ^{29}Si , ^{19}F , ^{13}C y ^1H .

El espectro de resonancia de los núcleos de silicio en el granito sin impregnar se caracteriza, fundamentalmente, por la presencia de dos picos aproximadamente a -96 ppm y -107 ppm (-95,4 y -105,1 ppm en el espectro sin deconvolucionar) que corresponden a estructuras Q^4 de los feldespatos y el cuarzo respectivamente (22,23) (Figura 4.5.14.). Su deconvolución en el intervalo de -80 a -120 ppm muestra tres nuevas señales, a -82, -88,8 y -120 ppm. La primera y la última probablemente correspondan al ruido, si bien la de -120 ppm podría representar a unidades $\text{Q}^4(0\text{Al})$ que no son cuarzo, y la de -89 ppm se atribuye a unidades Q^3 de los filosilicatos (24).

El porcentaje de las áreas correspondientes a cada una de las señales, ha permitido determinar a Zendri, E. *et al.* (25) la reactividad de distintos consolidantes con cuarzo y carbonato cálcico. En esos tratamientos, la presencia de un mayor número de unidades Q^3 influye en su mayor reactividad con los sustratos.

En el caso del granito, la heterogeneidad del material dificulta el análisis de la existencia de algún tipo de interacción química sustrato-tratamiento. No obstante, es posible señalar que el granito cuenta con un 11,7% de estructuras planares y un 73,4% de tridimensionales, porcentajes que se mantienen constantes tras la impregnación del material con Protectosil (10,5% y 72,7%, respectivamente), indicando la ausencia de interacción entre ambos (Tabla IV.5.10.). Cuando las partículas se recubren con Ormosil al 75% la relación entre el número de unidades Q^3 y Q^4 se mantiene (áreas del 11,3% y 67,7%, respectivamente), aunque el porcentaje de unidades Q^4 del cuarzo iguala al de los feldespatos. En la muestra impregnada con Ormosil al 5% se observa un mayor proporción de unidades Q^3 que en los casos anteriores ($Q^3 = 16,3\%$ y $Q^4 = 61,6\%$). Teniendo en cuenta además de la naturaleza polimineral del granito (heterogeneidad de la muestra analizada), la poca cantidad de tratamiento depositada sobre las partículas (de acuerdo a termogravimetría con Ormosil al 75% sólo un 0,98% y con Protectosil al 75% un 0,2%), estas diferencias no pueden considerarse significativas. Tampoco se observan variaciones morfológicas en las señales de los espectros de las muestras impregnadas, que indiquen un cambio en el orden estructural, ni una contribución significativa de las unidades T^3 de los *antigraffiti*, dado el escaso contenido de ambos recubriendo el material, señalado anteriormente. Por tanto las ligeras variaciones de los desplazamientos químicos y de intensidad de las señales, entre los espectros de las muestras impregnadas y la de referencia sin tratar, son producto de la heterogeneidad del material.

Tabla IV.5.10.- Desplazamientos químicos (ppm) y áreas (%) de las señales Q^i del granito y de sus mezclas con los antigraffiti

			Q^3	$Q^4(\text{feldespatos})$	$Q^4(\text{cuarzo})$	
Granito	desplazamiento (ppm)	-82	-88,8	-95,8	-106,5	-120
	área (%)	5,1	11,7	46,7	26,7	9,8
Granito + 75% Protectosil	desplazamiento (ppm)		-88,2	-96,6	-107,2	-116,5
	área (%)		10,5	47,1	25,6	16,8
Granito + 5% Ormosil	desplazamiento (ppm)	-83,1	-91,5	-98	-106,9	-116,8
	área (%)	7,1	16,3	38,8	22,8	15,1
Granito + 75% Ormosil	desplazamiento (ppm)	-83	-91,5	-96,9	-105,8	-116,5
	área (%)	8,5	11,3	33,1	34,6	12,5

En cursiva, señales atribuidas al ruido

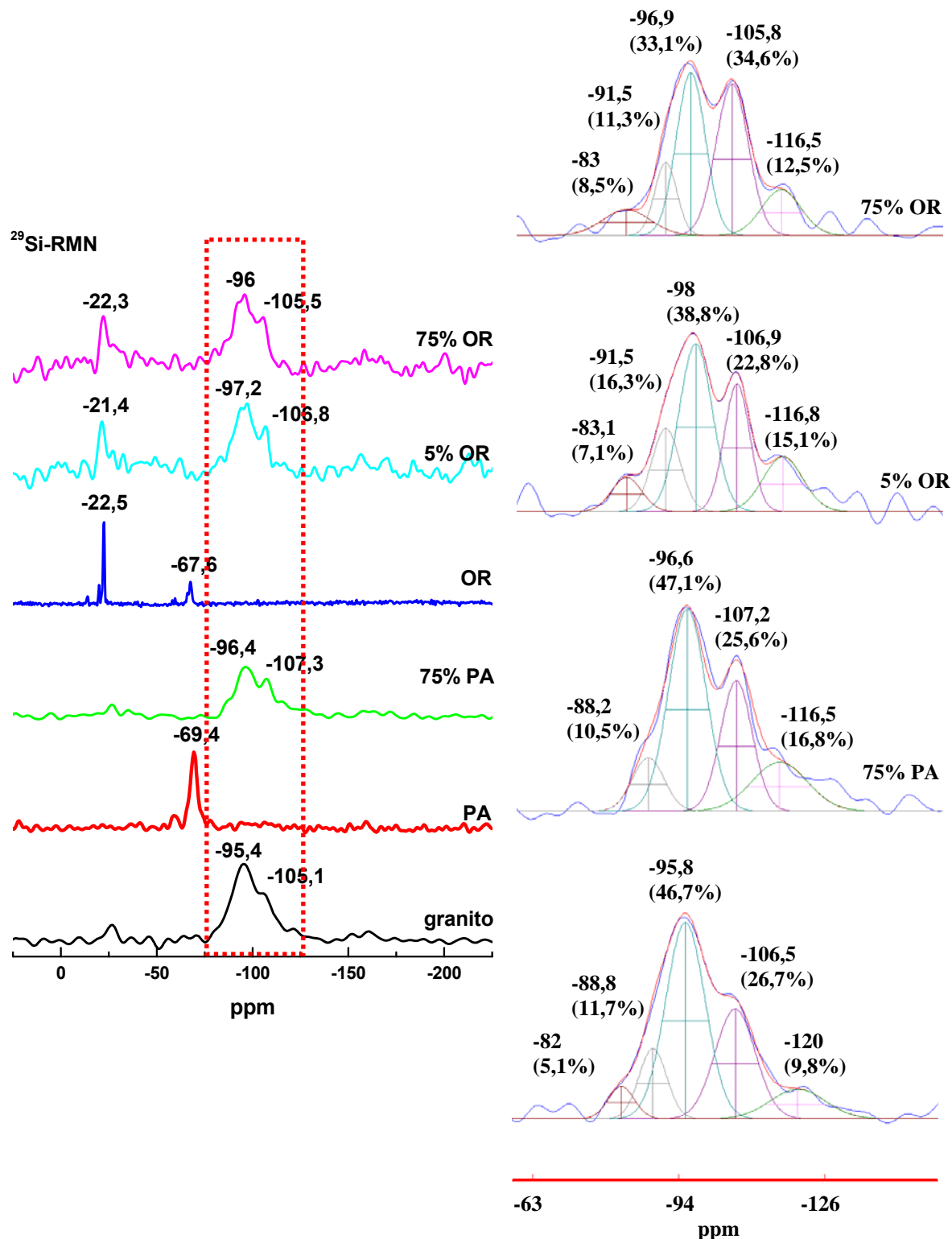


Figura 4.5.14.- Izquierda; espectros ^{29}Si RMN, de abajo a arriba, del granito, del Protectosil, del granito + Protectosil (75%), del Ormosil, del granito + Ormosil (5%) y del granito + Ormosil (75%). Derecha; señales deconvolucionadas del granito sin impregnar e impregnado

El espectro ^{19}F RMN del granito impregnado con Protectosil (Figura 4.5.15.) muestra importantes diferencias en relación al del propio tratamiento. Así aunque se distinguen las principales señales de los grupos fluorados del *antigraffiti* (-81,9 y -123,4 ppm), se observa un cambio en su intensidad relativa, un claro ensanchamiento y una menor diferenciación de las resonancias a campo más alto, que revelan la existencia de una fuerte interacción química con el sustrato, que hasta el momento no se había podido establecer con otras técnicas. La baja relación señal/ruido del espectro está relacionada con la escasa cantidad de producto depositada sobre las partículas del material (son pocos los núcleos de F que contribuyen a la señal).

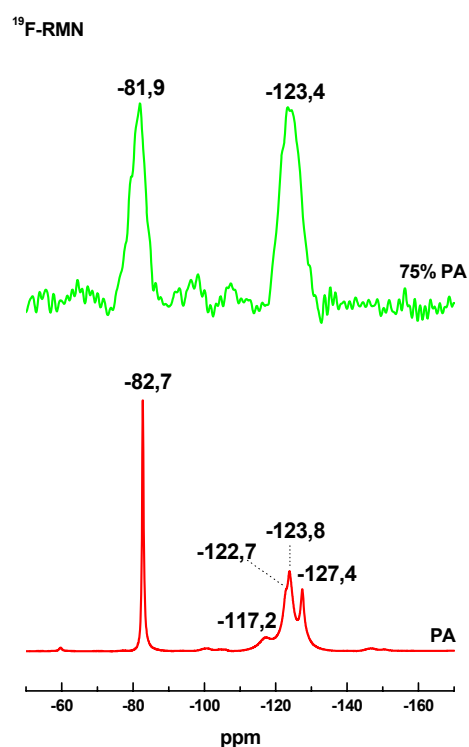


Figura 4.5.15.- Espectros ^{19}F RMN del Protectosil (abajo) y del granito impregnado con este mismo tratamiento (arriba)

Los espectros de resonancia de carbono (Figura 4.5.16.) no permiten analizar la existencia de interacción química entre el granito y los *antigraffiti*, al no detectarse las señales características de estos últimos en los espectros de las mezclas, lo que revela un pobre recubrimiento del sustrato.

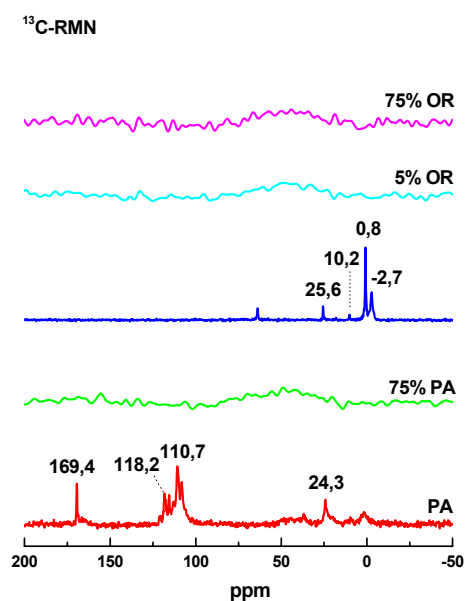


Figura 4.5.16.- Espectros ^{13}C RMN, de abajo a arriba, del granito, del Protectosil, del granito + Protectosil (75%), del Ormosil, del granito + Ormosil (5%) y del granito + Ormosil (75%)

Los espectros ^1H RMN deconvolucionados del granito sin impregnar e impregnado con los dos tratamientos protectores, se muestran en la Figura 4.5.17. La señal del material pétreo a 4,8 ppm se asigna al agua estructural (**26**) (del cuarzo (**23**), de los feldespatos (**27**), etc.), a 1,7 y 0,2 ppm aparecen las correspondientes a grupos hidroxilos (**26,28**) y a -2,8 ppm, la del agua adsorbida (**28**).

La aplicación de Protectosil al sustrato en polvo no modifica su espectro de resonancia del protón (Figura 4.5.17.) (sólo un 0,2% de producto recubre las partículas del granito), a diferencia del Ormosil, si bien los espectros de las mezclas con este tratamiento son prácticamente idénticos independientemente del grado de dilución empleado (5 y 75%) (y es que la cantidad de producto que se deposita sobre el material es mínima).

Se observa en ambos casos como el Ormosil reduce el contenido de agua absorbida por el material y disminuye la intensidad de la señal correspondiente a los protones del agua completamente aislada, encerrada en el cristal (como ha sucedido con los anteriores sustratos), indicando que una pequeña cantidad del tratamiento, aunque sea mínima, recubre la superficie de las partículas de granito (Tabla IV.5.11.).

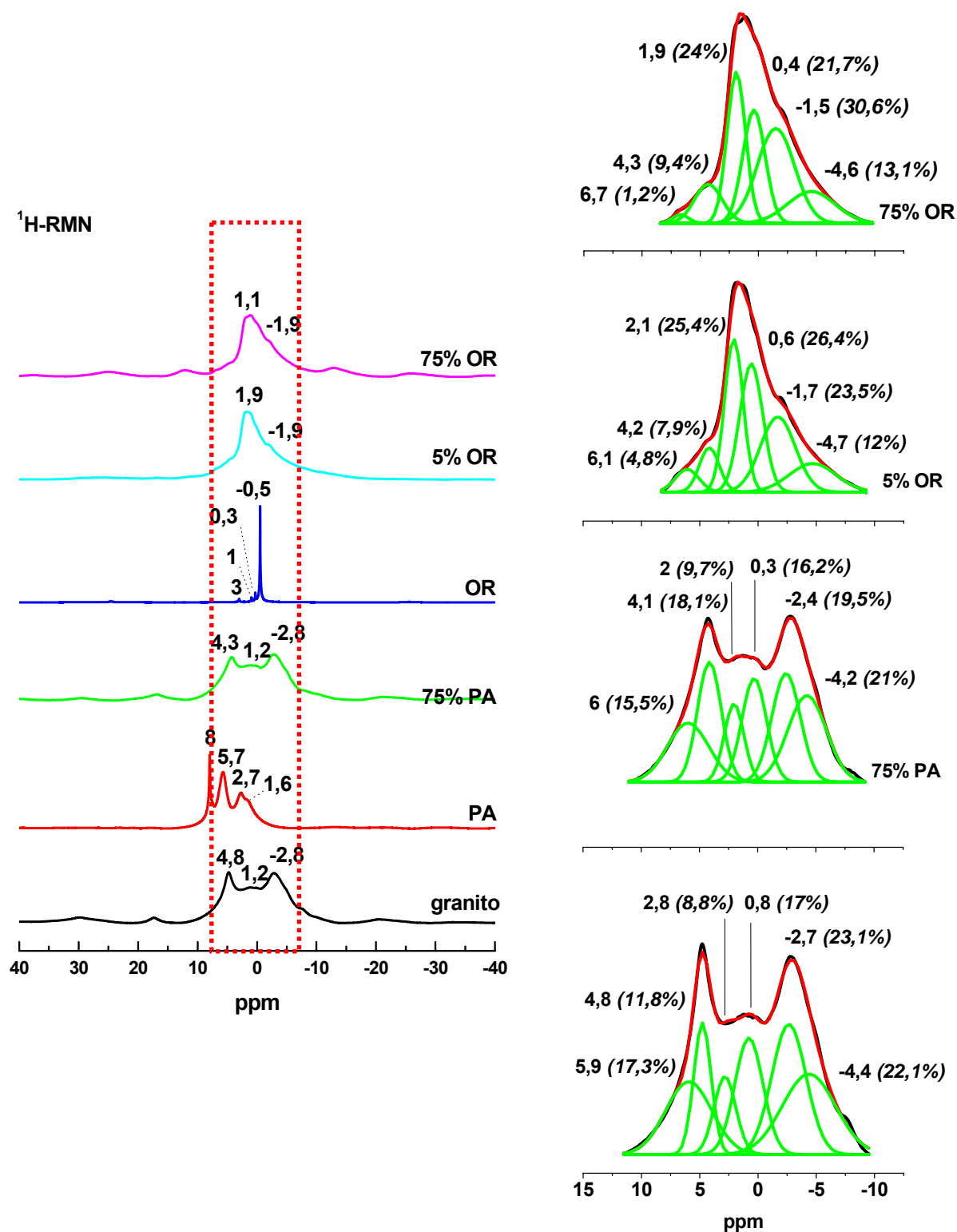


Figura 4.5.17.- Izquierda; espectros ¹H RMN, de abajo a arriba, del granito, del Protectosil, del granito + Protectosil (75%), del Ormosil, del granito + Ormosil (5%) y del granito + Ormosil (75%). Derecha; señales deconvolucionadas del granito sin impregnar e impregnado

Tabla IV.5.11.- Porcentajes de las áreas de cada una de las señales ^1H del granito y de sus mezclas con los *antigraffiti*

	SiOH	H ₂ O estructural	OH	OH	H ₂ O adsorbida	H ₂ O adsorbida
Granito	5,9 ppm (17,3%)	4,8 ppm (11,8%)	2,8 ppm (8,8%)	0,8 ppm (17%)	-2,7 ppm (23,1%)	-4,4 ppm (22,1%)
Granito + 75% Protectosil	6 ppm (15,5%)	4,8 ppm (18,1%)	2 ppm (9,7%)	0,3 ppm (16,2%)	-2,4 ppm (19,5%)	-4,2 ppm (21%)
Granito + 5% Ormosil	6,1 ppm (4,8%)	4,2 ppm (7,9%)	2,1 ppm (25,4%)	0,6 ppm (26,4%)	-1,7 ppm (23,5%)	-4,7 ppm (12 %)
Granito + 75% Ormosil	6,7 ppm (1,2%)	4,3 ppm (9,4%)	1,9 ppm (24%)	0,4 ppm (21,7%)	-1,5 ppm (30,6%)	-4,6 ppm (13,1%)

4.5.6. Evaluación de la protección *antigraffiti*

4.5.6.1. Coordenadas cromáticas

Las superficies de granito impregnadas con los dos *antigraffiti*, fueron sometidas a sucesivos ciclos de pintada-limpieza, a fin de comprobar la estabilidad de los tratamientos protectores. Tras completarse el primer episodio, ya se observan evidentes restos de pinturas en las superficies del material pétreo recubierto con Protectosil y Ormosil (Figura 4.5.18.).

Di Gennaro, F. *et al.* (6) han probado la eficacia de diferentes tratamientos *antigraffiti* (acrílicos fluorados, mezclas de silanos y siloxanos, ceras, etc.) en una variedad granítica (porosidad total 1,86%), alcanzando los mejores resultados de limpieza con polímeros fluorados (no acrílicos), al permitir eliminar completamente o en su mayor parte las pintadas realizadas. Sin embargo el acabado rugoso de las probetas de granito “Gris Quintana” objeto de este estudio, con Ra (rugosidad media aritmética) superior a las 75 μm , favorece la adherencia de los esmaltes (más visible en las tratadas con Ormosil). Segalini, S. *et al.* (29) al evaluar la habilidad de distintos detergentes para borrar *graffiti*, concluyen que si éstos se aplican sobre superficies lisas las pinturas se eliminan incluso manualmente (esponja o trapo), mientras que en las rugosas se necesita agua caliente a presión para lograr una limpieza adecuada.

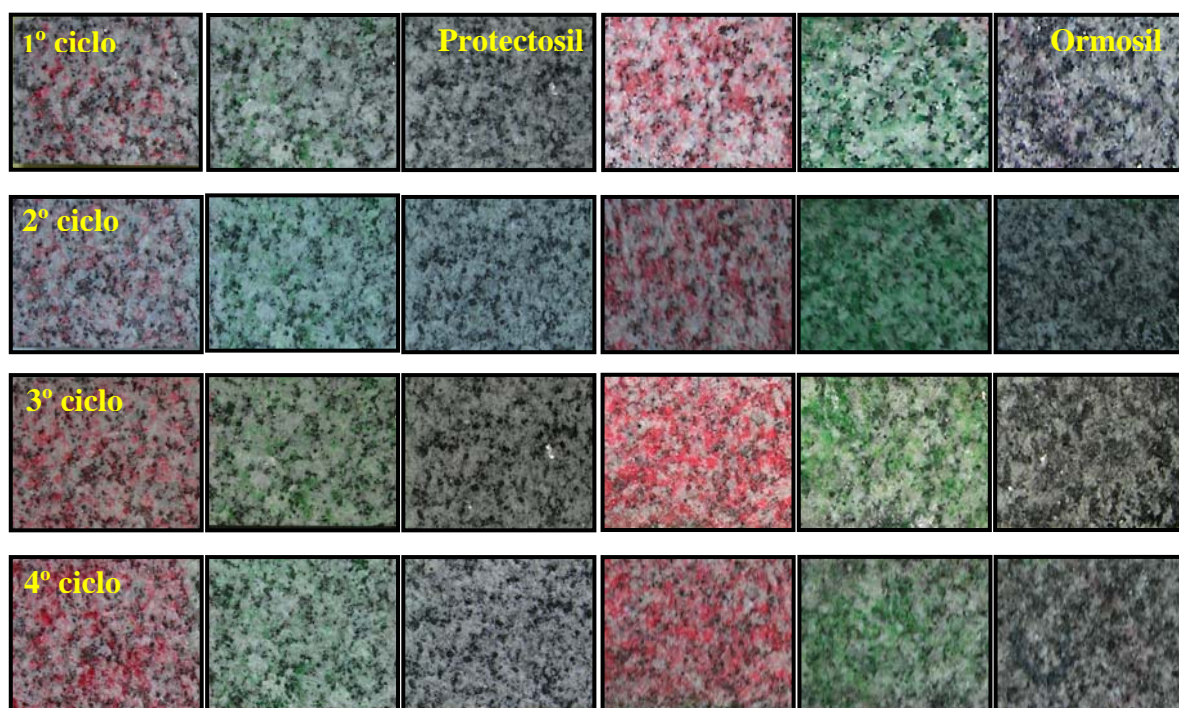


Figura 4.5.18.- Imágenes de las probetas de granito tratadas con Protectosil (izquierda) y con Ormosil (derecha) tras efectuar los sucesivos ciclos de limpieza de los tres esmaltes sintéticos, rojo, verde y negro

Las determinaciones cromáticas (Tabla IV.5.12.) confirman la evaluación visual. En las muestras impregnadas con Ormosil se registran las mayores variaciones de color total tras el primer ciclo de limpieza, manteniéndose constantes estos valores a lo largo de los sucesivos episodios. Los esmaltes rojo y negro provocan idénticos resultados (ΔE^* en torno a 30 unidades), mientras que en las superficies pintadas con el esmalte verde, las determinaciones de este parámetro son ligeramente inferiores. Como se ha señalado en anteriores substratos, la limpieza de las pintadas provoca el oscurecimiento de las superficies. El “amarilleamiento” sólo se produce en las probetas pintadas de rojo y verde (Tabla IV.5.12.).

La presencia de grupos fluorados en el Protectosil, confiere propiedades oleo-repelentes a la superficie del granito, provocando mejores resultados (menores ΔE^*) que el Ormosil, aunque la limpieza sigue sin ser muy efectiva por la rugosidad del substrato (Tabla IV.5.12.). Así, las variaciones de color total tras completarse los cuatro ciclos, con cada uno de los esmaltes, son inferiores a las determinadas tras la consecución de tan sólo uno en las impregnadas con Ormosil. La eliminación del esmalte rojo provoca

inicialmente el menor ΔE^* (6,37), sin embargo tras completarse el cuarto, en estas superficies se determinan las mayores variaciones (23,99). No se observan diferencias significativas en el grado de limpieza, del esmalte negro, que provoca inicialmente las mayores variaciones de color total por encima de las 10 unidades, a lo largo de los sucesivos episodios (mínima = 13,07, máxima = 19,55). La pintura verde se elimina algo más fácilmente que las anteriores.

Tabla IV.5.12.- Variación de los principales parámetros cromáticos determinados en la superficie del granito, impregnada con Protectosil (P) y Ormosil (O), tras efectuar 4 ciclos de pintada-limpieza de tres esmaltes sintéticos: rojo, verde y negro

GRANITO	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	Δh	ΔIB	ΔIA	ΔE^*
1ºRojo -P	-3,64 ± 4,60	4,17 ± 1,39	1,17 ± 0,32	3,15 ± 1,23	-47,60 ± 7,37	-8,40 ± 5,14	2,72 ± 0,81	6,37 ± 3,23
2ºRojo- P	-12,18 ± 6,85	8,56 ± 3,40	2,56 ± 1,71	7,52 ± 3,79	-58,66 ± 1,33	-19,91 ± 8,97	7,00 ± 5,00	15,17 ± 7,64
3ºRojo-P	-12,14 ± 4,65	10,14 ± 1,07	2,65 ± 0,68	8,97 ± 1,19	-62,59 ± 2,27	-21,12 ± 1,99	7,05 ± 0,82	16,35 ± 2,86
4ºRojo- P	-15,48 ± 2,11	17,18 ± 5,75	5,81 ± 2,53	16,68 ± 6,28	-63,26 ± 1,07	-30,57 ± 6,67	14,77 ± 5,92	23,99 ± 5,75
1ºRojo-O	-23,95 ± 1,66	18,59 ± 2,55	6,48 ± 0,84	18,24 ± 2,58	-63,31 ± 2,17	-35,44 ± 1,64	18,89 ± 2,17	31,02 ± 2,76
2ºRojo-O	-21,44 ± 2,83	16,39 ± 3,24	5,33 ± 1,52	15,76 ± 3,55	-63,73 ± 1,32	-32,33 ± 3,97	15,37 ± 4,26	27,54 ± 4,32
3ºRojo-O	-20,64 ± 2,77	15,49 ± 3,93	5,21 ± 1,56	14,90 ± 4,21	-62,62 ± 1,46	-31,81 ± 3,70	14,80 ± 4,16	26,44 ± 4,10
4ºRojo-O	-22,30 ± 4,91	20,02 ± 3,38	7,26 ± 1,53	19,86 ± 3,70	-63,18 ± 0,46	-35,85 ± 3,75	20,24 ± 5,31	30,84 ± 6,11
1ºVerde-P	-7,41 ± 5,66	-2,52 ± 0,35	1,76 ± 1,69	2,46 ± 1,60	33,83 ± 9,08	-13,46 ± 8,24	4,02 ± 3,76	8,31 ± 5,29
2ºVerde-P	-7,55 ± 3,60	-4,83 ± 0,58	2,41 ± 0,48	4,39 ± 0,54	45,95 ± 4,41	-15,56 ± 4,71	5,25 ± 1,45	9,45 ± 2,98
3ºVerde-P	-10,56 ± 5,23	-7,44 ± 0,29	5,01 ± 1,10	8,07 ± 0,95	46,23 ± 3,48	-24,70 ± 4,84	11,05 ± 2,81	14,13 ± 4,12
4ºVerde-P	12,85 ± 3,54	-6,88 ± 0,53	5,31 ± 0,45	7,90 ± 0,68	42,62 ± 0,78	-27,10 ± 2,62	12,10 ± 1,24	15,60 ± 2,96
1ºVerde -O	-22,75 ± 1,98	-8,45 ± 2,53	9,14 ± 1,36	11,95 ± 2,24	36,56 ± 7,34	-38,60 ± 1,98	23,09 ± 2,42	26,04 ± 1,94
2ºVerde-O	-20,32 ± 2,82	-11,07 ± 0,16	9,97 ± 0,73	14,16 ± 0,63	42,81 ± 1,40	-39,32 ± 1,71	23,92 ± 2,27	25,22 ± 2,45
3ºVerde-O	-25,42 ± 4,80	-11,97 ± 3,10	9,32 ± 1,68	14,33 ± 3,33	46,04 ± 4,24	-39,01 ± 2,58	24,45 ± 4,22	29,73 ± 4,82
4ºVerde-O	-20,87 ± 1,63	-8,06 ± 0,87	6,76 ± 1,11	9,78 ± 1,06	42,33 ± 4,39	-34,01 ± 1,94	17,24 ± 2,43	23,39 ± 1,69
1ºNegro-P	-14,38 ± 1,50	-0,43 ± 0,22	2,35 ± 1,49	2,36 ± 1,50	5,43 ± 1,60	-21,33 ± 4,60	6,09 ± 3,45	14,62 ± 1,69
2ºNegro-P	-13,06 ± 1,06	-0,05 ± 0,09	0,42 ± 0,34	0,41 ± 0,34	1,30 ± 1,75	-15,79 ± 1,13	1,66 ± 0,74	13,07 ± 1,05
3ºNegro-P	-15,15 ± 1,54	-0,18 ± 0,03	0,62 ± 0,29	0,62 ± 0,29	3,66 ± 0,35	-18,10 ± 0,75	2,29 ± 0,48	15,16 ± 1,53
4ºNegro-P	-19,50 ± 4,89	-0,31 ± 0,71	0,84 ± 0,94	0,88 ± 1,01	3,77 ± 9,86	-21,94 ± 2,78	3,24 ± 1,92	19,55 ± 4,83
1ºNegro-O	-28,14 ± 3,60	0,12 ± 0,06	1,39 ± 0,26	1,38 ± 0,26	-1,39 ± 0,92	-28,31 ± 1,71	6,06 ± 0,76	28,18 ± 3,59
2ºNegro-O	-30,37 ± 1,55	0,16 ± 0,16	0,57 ± 0,30	0,57 ± 0,30	-2,96 ± 3,21	-28,28 ± 0,34	4,12 ± 0,64	30,38 ± 1,54
3ºNegro-O	-30,36 ± 3,04	1,13 ± 2,13	-0,51 ± 1,17	0,54 ± 0,58	-25,76 ± 48,43	-26,76 ± 1,41	1,05 ± 3,11	30,44 ± 3,13
4ºNegro-O	-29,57 ± 5,72	0,28 ± 0,16	0,15 ± 0,97	0,18 ± 0,94	-7,57 ± 7,01	-27,17 ± 2,04	2,70 ± 2,16	29,58 ± 5,72

El oscurecimiento gradual (descenso de L^* y de IB , excepto en el granito pintado de negro) de las superficies impregnadas con Protectosil tras la limpieza de las pintadas, es inferior al determinado en las tratadas con Ormosil (Tabla IV.5.12. y Figuras 4.5.20. y 4.5.21.). La eliminación de los esmaltes rojo y verde incrementa los valores de la coordenada b^* y del índice de amarillo (Figuras 4.5.19. y 4.5.21.), especialmente en las probetas recubiertas con Ormosil. Ambas pinturas provocan resultados similares. En la superficie del granito pintada de negro el “amarilleamiento” es mínimo (inferior a 1 unidad), excepto tras el primero de los ciclos.

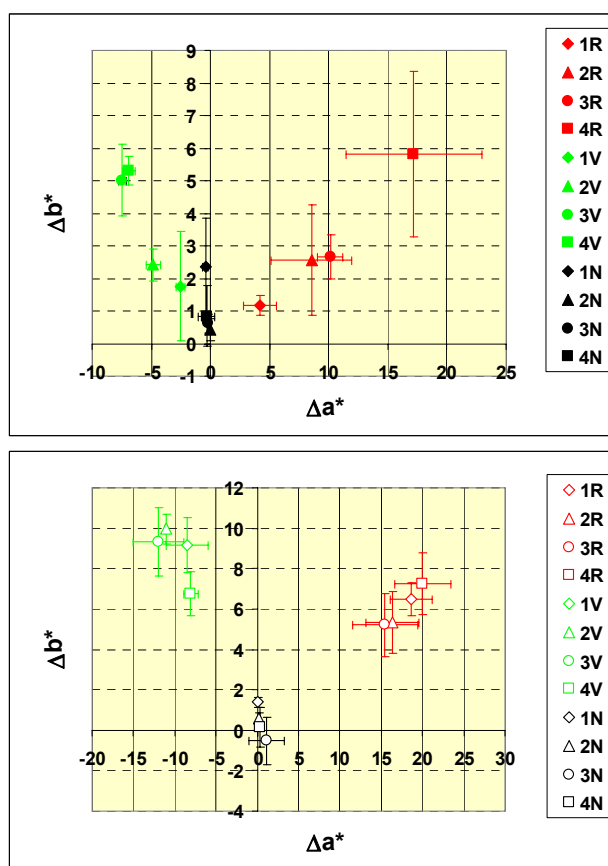


Figura 4.5.19.- Variaciones de las coordenadas cromáticas a^* y b^* del granito tratado con Protectosil (puntos rellenos, arriba) y con Ormosil (puntos vacíos, abajo), tras cada uno de los ciclos de limpieza (1-4) de los esmaltes rojo, verde y negro. El origen de coordenadas representa la muestra sin tratar

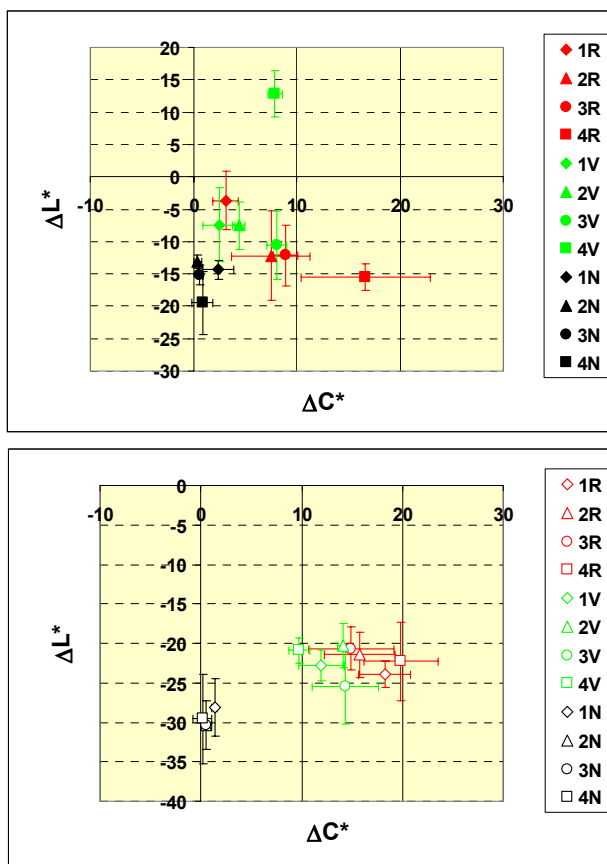
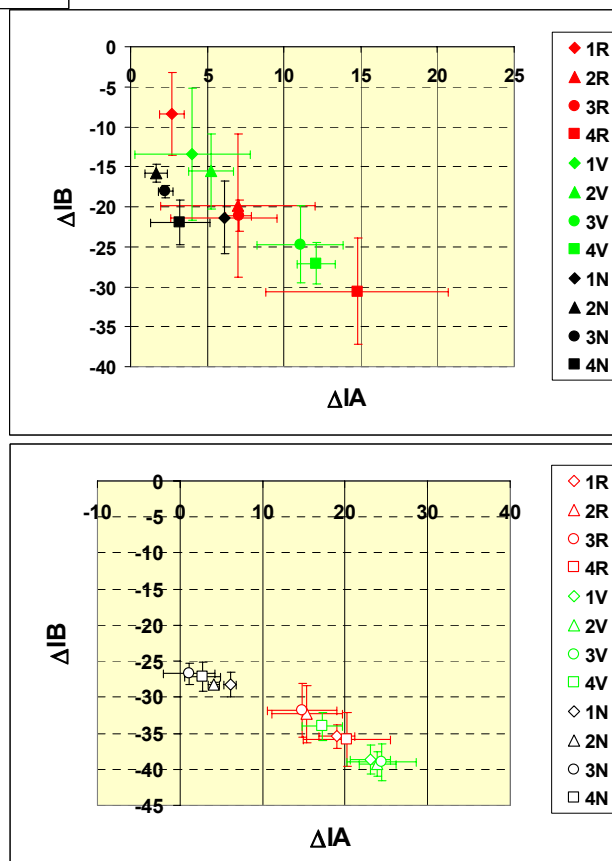


Figura 4.5.20.- Variaciones de cromaticidad ($C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$), y luminosidad (L^*) del granito tratado con Protectosil (puntos rellenos, arriba) y con Ormosil (puntos vacíos, abajo), tras cada uno de los ciclos de limpieza (1-4) de los esmaltes rojo, verde y negro. El origen de coordenadas representa la muestra sin tratar

Figura 4.5.21.- Variaciones de los índices de amarillo (IA) y blanco (IB) del granito tratado con Protectosil (puntos rellenos, arriba) y con Ormosil (puntos vacíos, abajo), tras cada uno de los ciclos de limpieza (1-4) de los esmaltes rojo, verde y negro. El origen de coordenadas representa la muestra sin tratar



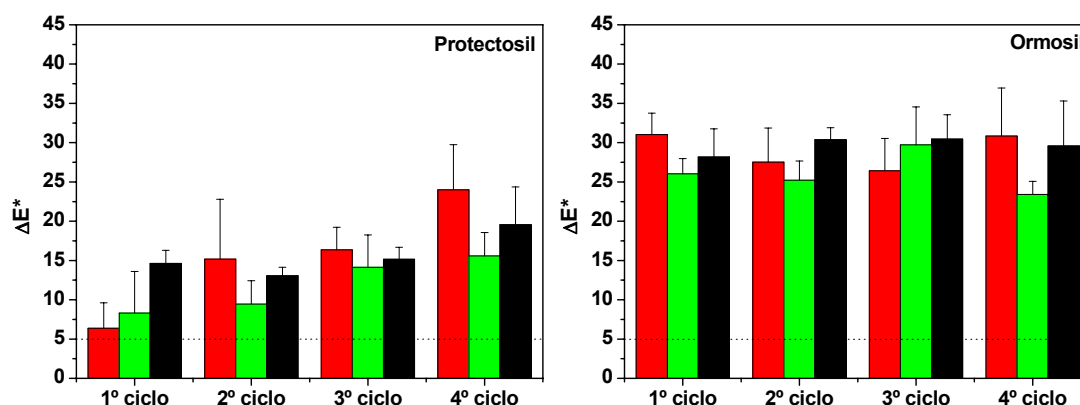


Figura 4.5.22.- Variación de color total ($\Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$) de las probetas de granito protegidas con Protectosil (izquierda) y Ormosil (derecha) tras efectuar la limpieza de las pintadas realizadas (hasta cuatro ciclos) con tres esmaltes sintéticos en spray, rojo, verde y negro (mismo color representado por las barras)

4.5.6.2. Ángulo de contacto dinámico

La presencia de las pinturas recubriendo las probetas de granito impregnadas con los dos *antigraffiti*, disminuye significativamente el ángulo de contacto dinámico de avance, en mayor medida en las tratadas con Ormosil. Tras la limpieza de los esmaltes su valor aumenta, aunque sin alcanzar los valores iniciales del material protegido (excepto en las que se eliminó la pintura roja, en probetas con ambos tipos de tratamientos) (Tabla IV.5.13. y Figura 4.5.23.).

Con respecto al ángulo de retroceso, que caracteriza mejor la hidro-repelencia de las superficies (12), considerando la desviación estándar de las medidas obtenidas en la muestra sin pintar, la presencia de pintura recubriendo las probetas protegidas con Protectosil no provoca importantes modificaciones (apenas una ligera disminución, algo más destacada en muestra la pintada de verde). La eliminación de los esmaltes acentúa el descenso (en la verde lo aumenta hasta alcanzar el valor inicial) (Tabla IV.5.13.). En las recubiertas con Ormosil, la pintura disminuye ligeramente el valor del ángulo de retroceso y la limpieza lo eleva (excepto en la verde), llegando incluso a alcanzar el valor inicial (en la probeta en la que se eliminó el esmalte rojo).

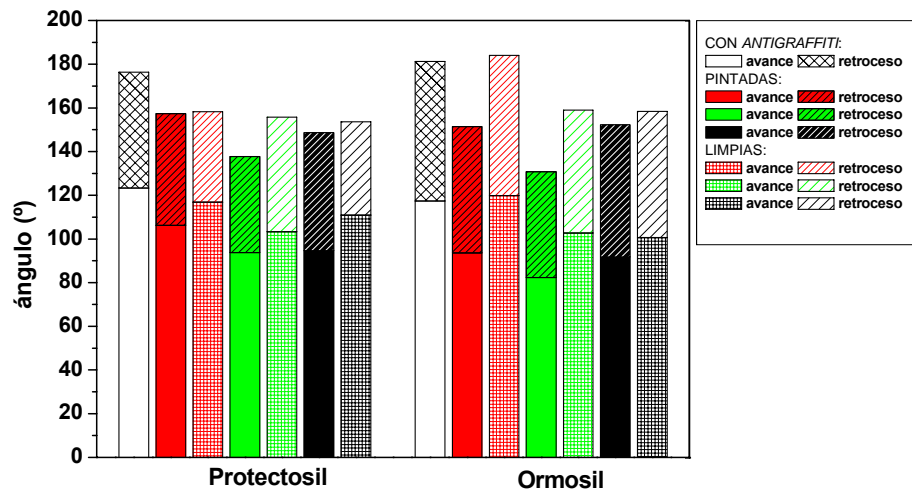


Figura 4.5.23.- Representación de los ángulos de avance (barras sin rayado) y retroceso (barras con rayado diagonal), determinados en las probetas de granito impregnadas con Protectosil (izquierda) y Ormosil (derecha), recubiertas de pintura (barras con color de relleno, rojo, verde y negro), y tras la limpieza de los esmaltes (barras con rayado horizontal y vertical)

Tabla IV.5.13.- Ángulos de contacto dinámico de avance y retroceso, histéresis (en grados) y rugosidad (R_a , μm) del granito impregnado con los dos tratamientos antigraffiti, tras pintar las probetas y efectuar su limpieza

GRANITO		Θa (°)	Θr (°)	Θh (°)	Ra (μm)	
Protectosil	sin pintar	123,34 ± 7,22	53,04 ± 7,67	70,30 ± 9,76	1,41 ± 0,60	
	pintadas	ROJO	106,24	51,13	55,12	
		VERDE	93,77	43,94	49,83	
		NEGRO	94,66	54,00	40,66	
	limpias	ROJO	116,87	41,40	75,47	1,87 ± 1,06
		VERDE	103,30	52,50	50,80	1,67 ± 0,96
		NEGRO	110,88	42,70	68,18	1,70 ± 0,41
	sin pintar	117,30 ± 2,33	63,89 ± 4,79	53,40 ± 4,40	1,11± 0,49	
	pintadas	ROJO	93,62	57,81	35,81	
VERDE		82,36	48,41	33,95		
NEGRO		91,79	60,45	31,34		
limpias	ROJO	119,82	64,17	55,65	1,93 ± 0,57	
	VERDE	102,72	56,29	46,43	1,21 ± 0,47	
	NEGRO	100,64	57,70	42,94	1,51 ± 0,55	

4.5.7. Cromatografía inversa de gases a dilución infinita (IGC-ID)

4.5.7.1. Determinación de la componente dispersiva de la energía superficial

A partir de la determinación de las energías libres de adsorción dispersiva de los n-alcanos en la superficie de las partículas de granito, sin impregnar e impregnadas con dos diferentes concentraciones de los tratamientos *antigraffiti*, a 40, 50 y 60°C (en la impregnada con Protectosil al 75%, a 30, 40 y 50°C; el valor a 60°C se ha interpolado) (Figura 4.5.24.), se han calculado las correspondientes componentes dispersivas de las energías superficiales, γ^D (Figura 4.5.25.). La del granito, 44,13 mJ/m² a 60°C, presenta un valor intermedio al obtenido en otra variedad granítica, 29,38 mJ/m² (60°C) **(30)** y en una arena cuarzosa, 55,5 mJ/m² (60°C) **(31)**. Si bien éstos, son muy inferiores a los determinados en micas, 100 mJ/m² **(32)**, sílice a temperatura ambiente, 78-100 mJ/m² **(33-35)**, y esquistos (cuarzo, moscovita, clorita), 140,0, 124,8, 108,2 y 96,8 mN/m a 100, 110, 120 y 130°C, respectivamente **(36)**, cuyos elevados valores son característicos de materiales inorgánicos de alta energía superficial, debido a la presencia de poros laminares o por poseer estructura laminar.

Como se muestra en la Figura 4.5.25., la componente dispersiva de la energía libre superficial de las cinco muestras analizadas, disminuye de manera lógica con el aumento de la temperatura (cuanto más débil es la interacción dispersiva, más fácil es la eliminación de las moléculas de la superficie).

La principal limitación de esta técnica es la heterogeneidad de las superficies, ya que es sensible a la presencia de sitios de adsorción de alta energía. Para superarla, Comard, M.-P. *et al.* **(37)** impregnan muestras de sílice de manera progresiva, de forma que la absorción de los polímeros en los sitios más energéticos, permite el acceso de los gases a los menos energéticos. En el caso del granito objeto de estudio, la aplicación de diferentes concentraciones de *antigraffiti* provoca el descenso de su energía dispersiva, más acusado cuanto mayor es la concentración de los productos de tratamiento y por tanto el grado de recubrimiento de las partículas del material. Así, el Protectosil más diluido apenas impregna la superficie del granito, de acuerdo al mínimo descenso energético por este experimentado. Cuando se aplica en mayor cantidad, actúa

eficientemente reduciendo la energía superficial dispersiva, en mayor medida que el Ormosil (Figura 4.5.25.).

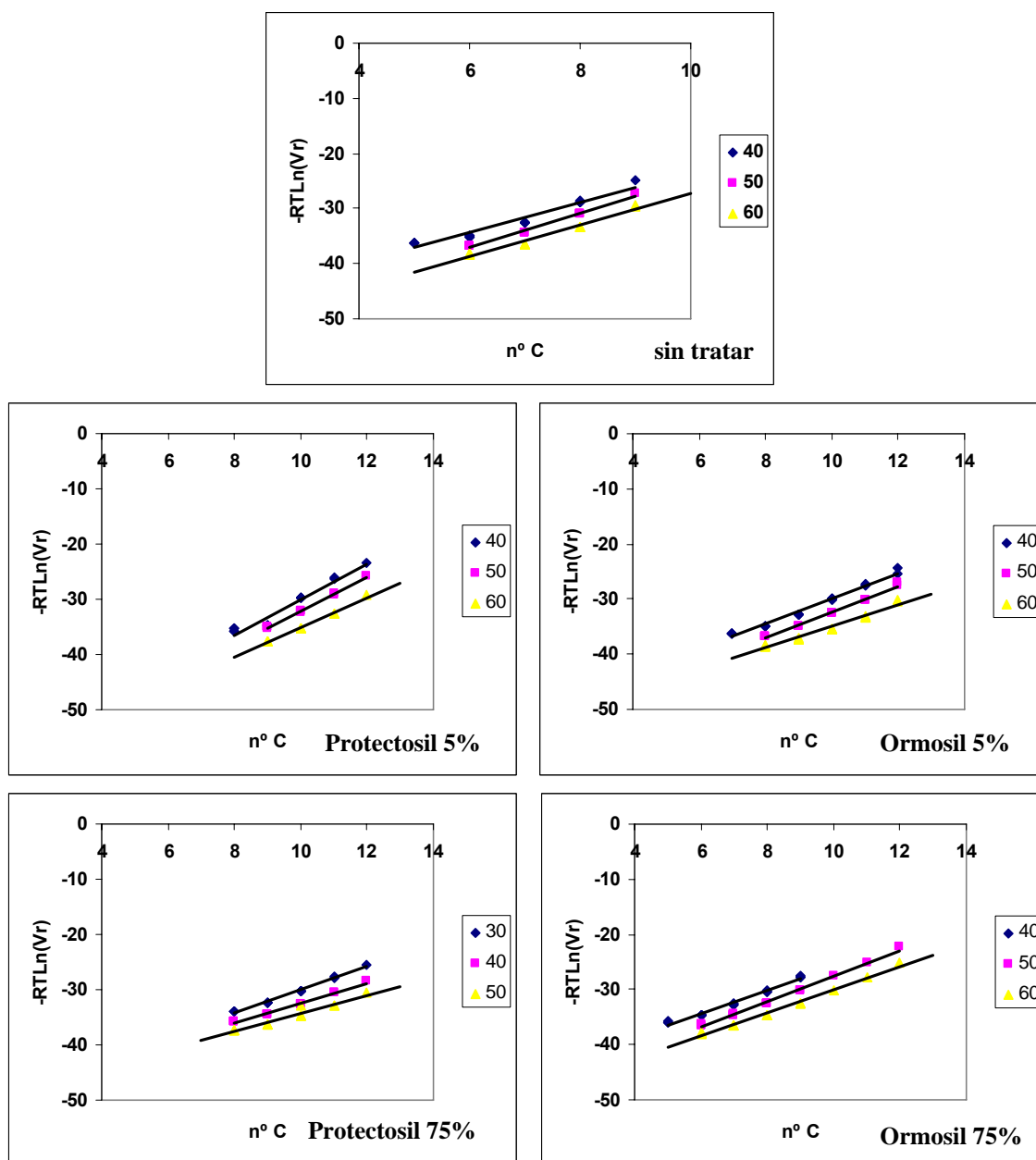


Figura 4.5.24.- Representación de los volúmenes de retención de n-alcenos, a diferentes temperaturas, en la superficie de las partículas de granito, sin impregnar e impregnadas con Protectosil y Ormosil diluidos al 5 y 75%

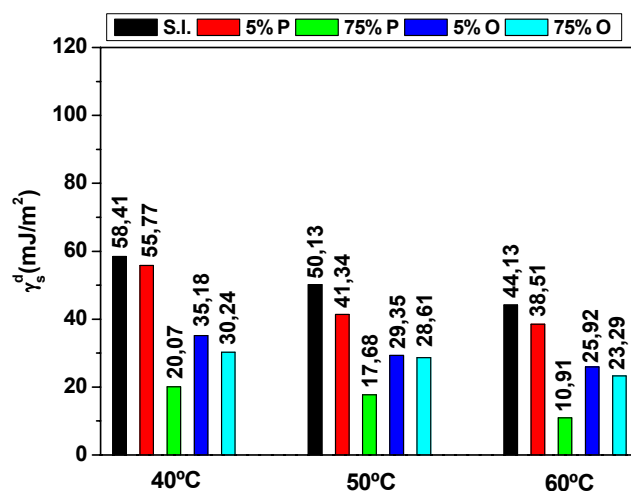


Figura 4.5.25.- Energía dispersiva del granito sin impregnar e impregnado con dos antigraffiti concentrados al 5 y 75%, a 40, 50 y 60°C

4.5.7.2. Determinación de las constantes de acidez y basicidad

En el granito, sin tratar, la mayor proximidad de las sondas ácidas, benceno y cloroformo a la línea de los n-alcenos, señala la naturaleza ácida de esta superficie (Figura 4.5.26. muestra los datos obtenidos a 50°C).

La aplicación del Protectosil más concentrado disminuye las distancias de las moléculas ácidas y especialmente las de las básicas a la línea de referencia (Figura 4.5.26.). Se dirige este tratamiento, por tanto, a los centros ácidos y básicos de la superficie del granito.

La impregnación con Ormosil también reduce las distancias de las sondas a la recta de los n-alcenos. Un incremento de la concentración de producto aplicado, disminuye la ya de por sí débil interacción del benceno y cloroformo, además de la del dietiléter, y aumenta la de la otra molécula básica, tetrahidrofurano (Figura 4.5.26.).

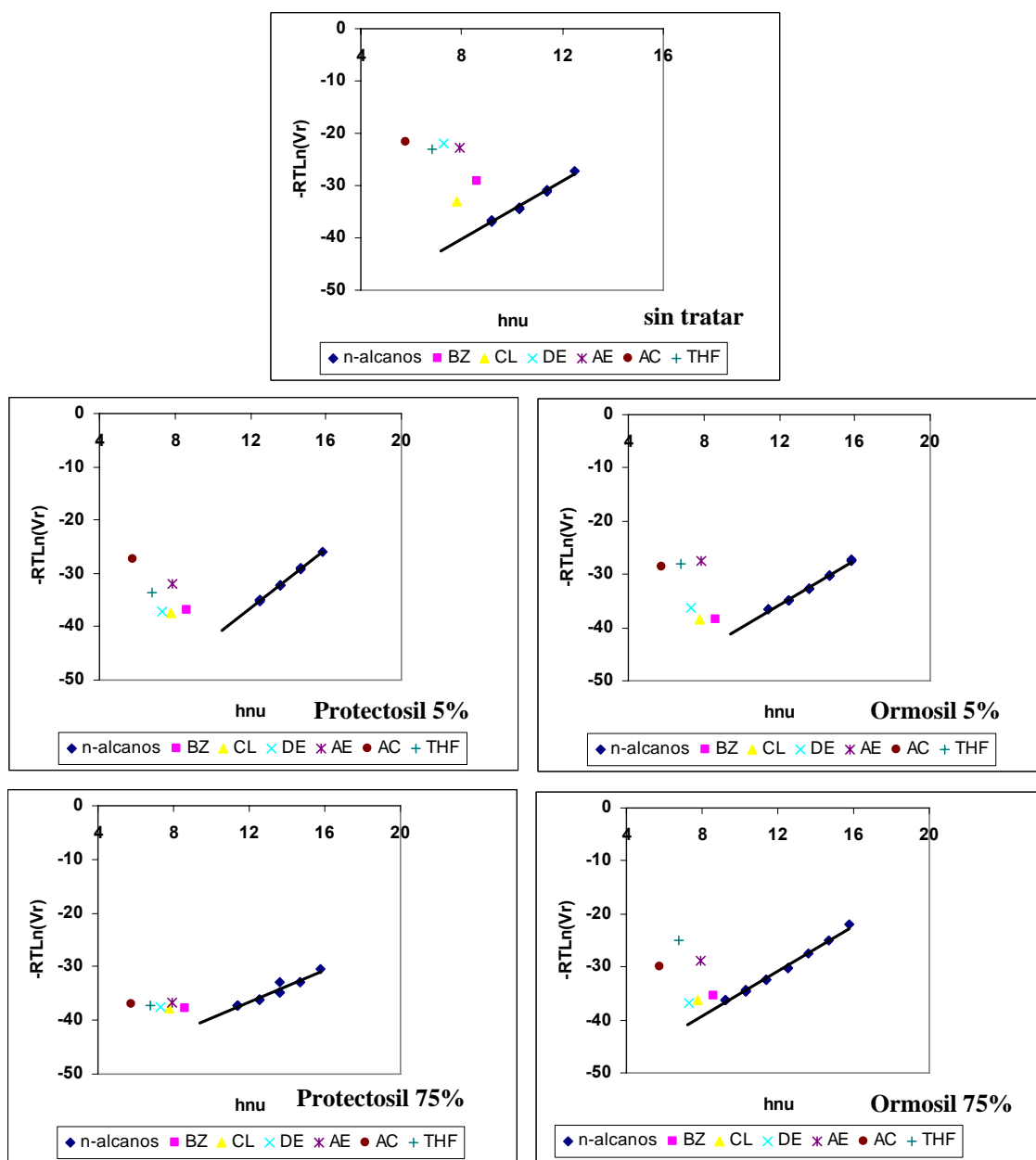


Figura 4.5.26.- Representación de los volúmenes de retención de diferentes moléculas sonda apolares, ácidas, básicas y anfóteras a 50°C. De arriba a abajo y de izquierda a derecha, en el granito sin impregnar, e impregnado con Protectosil y Ormosil, al 5% y 75%

Sorprende la mayor basicidad que acidez determinada en la superficie de las partículas de granito ($K_a = 1,31$ y $K_b = 2,33$, Tabla IV.5.14.), contrastando con los valores obtenidos por Rubio, J. *et al* (30), $K_a = 2,54$ y $K_b = 1,12$, y con las distancias de las moléculas a la línea de referencia de los n-alcanos. No obstante, los volúmenes de retención de las distintas sondas están dominados por los sitios más activos (fuertes) de la superficie, por lo que es posible que la presencia de los feldespatos y los filosilicatos

sea responsable del mayor valor de la constante básica. Además como señalan Sun, C. y Berg, J.C. (38), los grupos hidroxilo presentes en la superficie de un material son ácidos o básicos dependiendo del número, especie y posición de los iones que los rodean. Por ejemplo, son más ácidos si se encuentran rodeados por cuatro cationes metálicos, ya que gran parte de la densidad electrónica del oxígeno se desplaza a los cationes que lo rodean, y sólo una pequeña queda para el protón siendo más fácil su pérdida. En sitios básicos (OH rodeados de 4 oxígenos), proporciona más densidad electrónica a un aceptor de electrones, facilitando la adsorción de un protón extra.

Tabla IV.5.14.- Constantes de interacción ácida y básica del granito sin impregnar e impregnado con los dos antigraffiti en distintas concentraciones

	Ka	Kb	Kb/Ka
Sin tratar	1,31	2,33	1,78
5% PA	1,30	2,38	1,83
75% PA	1,20	1,52	1,27
5% OR	1,65	1,93	1,17
75% OR	0,65	2,22	3,42

El Protectosil diluido no modifica las constantes ácida y básica de la superficie del granito, es decir no se produce la adsorción del tratamiento en los sitios de interacción, sin embargo como señala el análisis de la superficie específica BET (apartado 4.5.5.3.), el tratamiento rellena el pequeño porcentaje de poros de las partículas. Un incremento de la concentración del *antigraffiti* fluorado, provoca el descenso de la basicidad superficial, esta vez el tratamiento no sólo rellena los poros, sino que interacciona con algunos de los sitios más activos de la superficie, sin llegar a modificar las señales de resonancia magnética de los núcleos ^1H del material (apartado 4.5.5.4.). El Ormosil concentrado en cambio, se dirige a los centros ácidos de la superficie de las partículas. Además, provoca un mayor descenso del área específica del material, incluso cuando la concentración de producto es baja. Este mayor grado de recubrimiento alcanzado por las superficies impregnadas con las distintas concentraciones de Ormosil, disminuye la intensidad de las resonancias de núcleos ^1H RMN, del agua estructural y del agua adsorbida, del granito (no incrementa la intensidad de la de los grupos hidroxilo ya que los espectros apilados no se han representado a igual escala (Figura 4.5.17.)), si bien la cantidad de producto depositada

sobre las partículas no es lo suficiente grande (como ha revelado previamente el análisis termogravimétrico) como para detectar las señales del propio tratamiento.

4.5.8. Estudio del comportamiento del sustrato frente a agentes agresivos

4.5.8.1. Ensayo de hielo-deshielo

4.5.8.1.1. Evaluación visual

Como se ha mencionado previamente, la acción del hielo está relacionada con el cambio de volumen del agua en el material, el estado de saturación del mismo y la distribución de agua en su matriz porosa (39), factores, en el caso de los dos últimos, que pueden ser modificados con la aplicación de tratamientos protectores. En este sustrato tan poco poroso no se han manifestado fenómenos de alteración (Figura 4.5.27.) como en otros ejemplos encontrados en la bibliografía (40,41), sin embargo, estudios de propagación de ultrasonidos en variedades graníticas con porosidades inferiores al 2%, revelan la formación de fisuras a nivel interno (42).

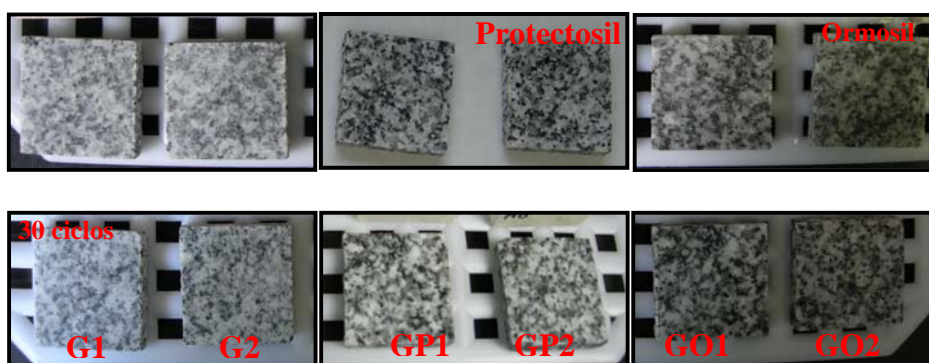


Figura 4.5.27.- Fotografías de las probetas de granito sin tratar, G1 y G2 (1ª y 2ª columna), tratadas con Protectosil, GP1 y GP2 (3ª y 4ª columna) y con Ormosil, GO1 y GO2 (5ª y 6ª columna) antes de iniciarse los ciclos de hielo-deshielo (1ª fila) y a los 30 ciclos (fin del ensayo) (2ª fila)

4.5.8.1.2. Variación de masa

Como han mostrado previamente las imágenes del sustrato pétreo, sometido a 30 ciclos hielo-deshielo (Figura 4.5.27.), tanto las probetas impregnadas como sin

impregnar no experimentan alteración alguna que provoque su variación de masa (Figura 4.5.28.).

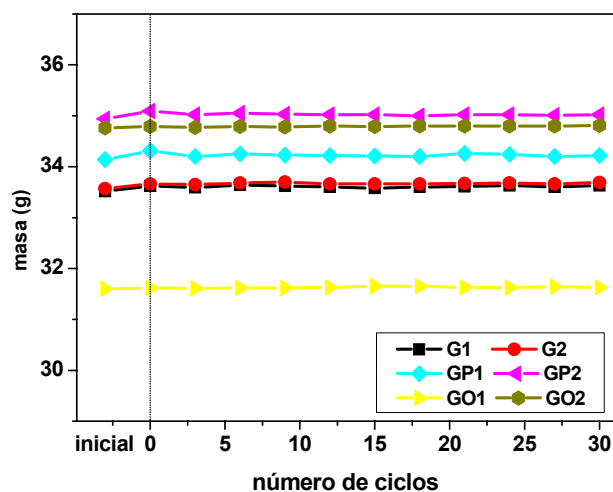


Figura 4.5.28.- Masa de las probetas de granito sin impregnar (G1 y G2) e impregnadas con los dos antigraffiti, Protectosil (GP1 y GP2) y Ormosil (GO1 y GO2) tras completarse los sucesivos ciclos de hielo-deshielo. Inicial = peso de las muestras sin saturar

4.5.8.1.3. Ensayo de absorción de la gota

Otra prueba de la no alterabilidad del material impregnado tras completarse este ensayo, es la permanencia de su hidrofobicidad superficial (Tabla IV.5.15.).

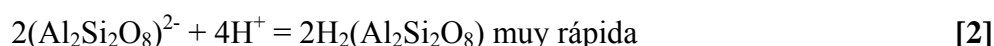
Tabla IV.5.15.- Porcentajes de agua repelida y absorbida por las superficies de granito impregnadas con los dos antigraffiti, Protectosil (Granito – P) y Ormosil (Granito – O) antes y después de ser sometida a 30 ciclos hielo-deshielo

		% H ₂ O absorbida	% H ₂ O repelida
Granito - P	inicial	0	100
	Tras 30 ciclos hielo-deshielo	0	100
Granito - O	inicial	0	100
	Tras 30 ciclos hielo-deshielo	0	100

4.5.8.2. Exposición a SO₂

4.5.8.2.1. DRIFT

El ataque del SO₂ a materiales de construcción calcáreos (caliza, morteros de cal) es de sobra conocido (43-45). En granitos, la cristalización de yeso también se adscribe a la contaminación atmosférica, sin embargo las reacciones que conducen al deterioro de este tipo de rocas, poco porosas y con bajo contenido en calcio, son menos comprendidas. Así Rivas, T. *et al.* (46) estudian la sulfatación de esta material en cámara de SO₂, con un aporte adicional de calcio. Prieto, B. *et al.* (47) señalan un origen biológico del yeso (neoformado por líquenes) siendo la posible fuente de calcio, en ausencia de morteros, plagioclasas biodeterioradas. Schiavon, N. (48), en un estudio reciente, indica que el SO₂ atmosférico en un ambiente húmedo puede ser el responsable directo del deterioro del granito, a través de la mezcla SO₂(gas) + H₂O(vapor) adsorbida en su superficie o bien en disolución acuosa (SO₂(aq.)). El SO₂ promovería no sólo la precipitación de sulfatos (iones Ca²⁺ procedentes del deterioro de plagioclasas), sino también la caolinización de micas y feldespatos, que conducen a la pérdida de cohesión de la roca y a su descamación en superficie (48). El camino de la reacción propuesto por Schiavon, N. (48) es el siguiente:



En condiciones naturales el deterioro de feldespatos es un proceso muy lento, que de acuerdo a Blum, E.A. (49) requiere de 100000 años para completarse. En nuestro ensayo de laboratorio, en el que la exposición al gas contaminante (0,8 ppm) se prolonga 20 horas, siendo la humedad del 95% (sin aporte extra de calcio), no se manifiestan fenómenos de alteración. En los espectros DRIFT de granito sin impregnar e impregnado con los dos *antigraffiti*, no se observa la aparición de nuevas especies minerales (caolinita y sulfito y/o yeso) producto de la degradación.

4.5.8.2.2. SEM/EDX

Siguiendo la metodología desarrollada en anteriores capítulos, las muestras de granito expuestas a SO_2 en cámara, fueron examinadas a través de microscopía electrónica de barrido (Figuras 4.5.29., 4.5.30. y 4.5.31.). Los análisis EDX de S obtenidos revelan porcentajes mínimos de este elemento ($\% \text{SO}_3$), inferiores en todos los casos al 1% y cercanos al límite de detección del analizador. En las Figuras 4.5.29., 4.5.30. y 4.5.31. se muestran ejemplos de tales adquisiciones.

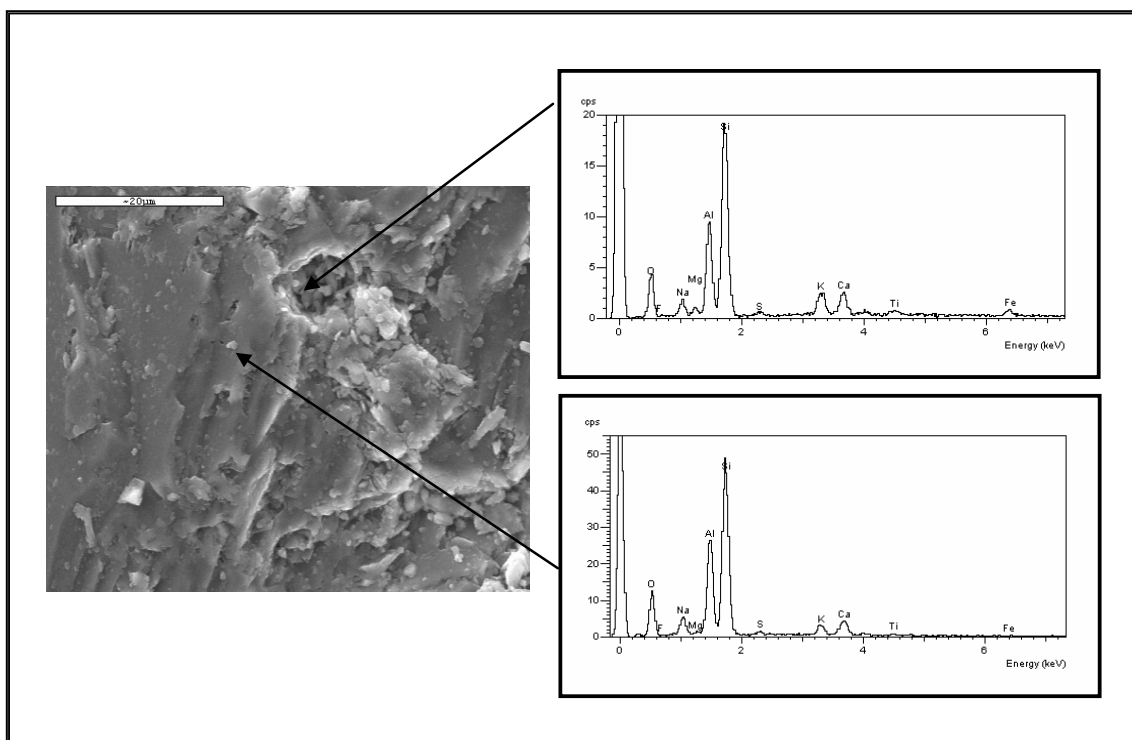


Figura 4.5.29.-Imagen SEM y micro análisis EDX del granito tras la exposición a SO_2

4.5.8.3. Exposición UV

4.5.8.3.1. ATR

Se registraron los espectros infrarrojos de las superficies de las probetas de granito impregnadas, antes y después de permanecer expuestas a 2000 horas de radiación UV, junto con los del substrato de referencia (sin tratar y sin irradiar) y los *antigraffiti* (Figura 4.5.32.).

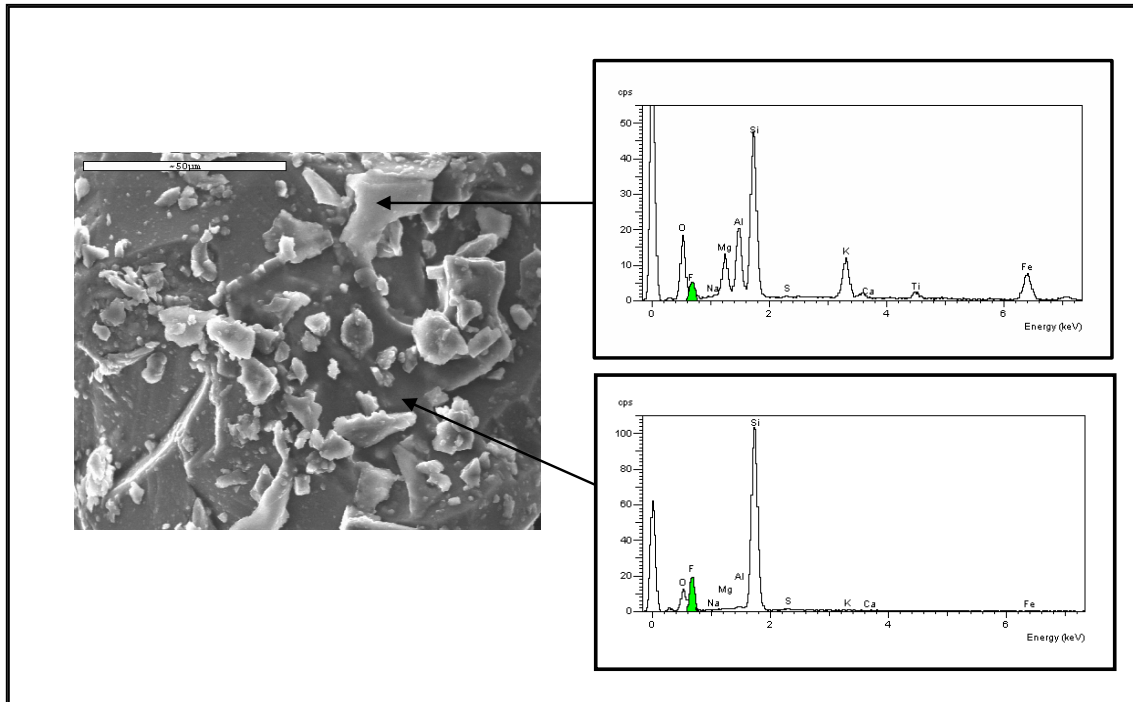


Figura 4.5.30.- Imagen SEM y micro análisis EDX del granito impregnado con Protectosil tras la exposición a SO_2

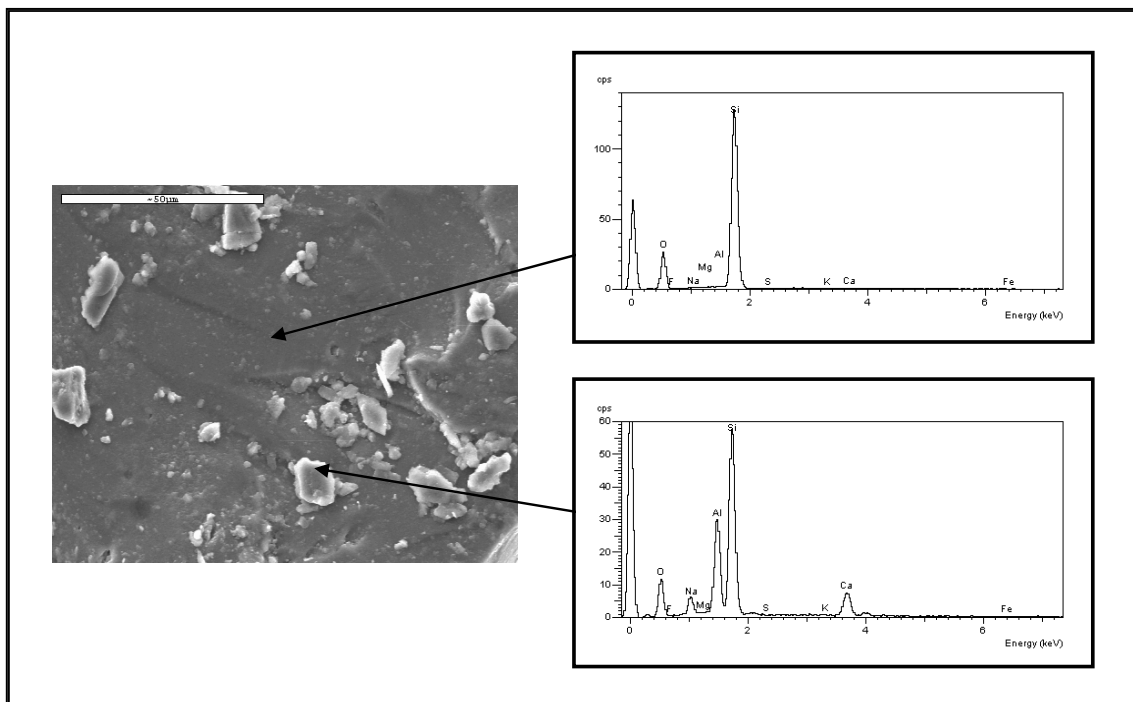


Figura 4.5.31.- Imagen SEM y micro análisis EDX del granito impregnado con Ormosil tras la exposición a SO_2

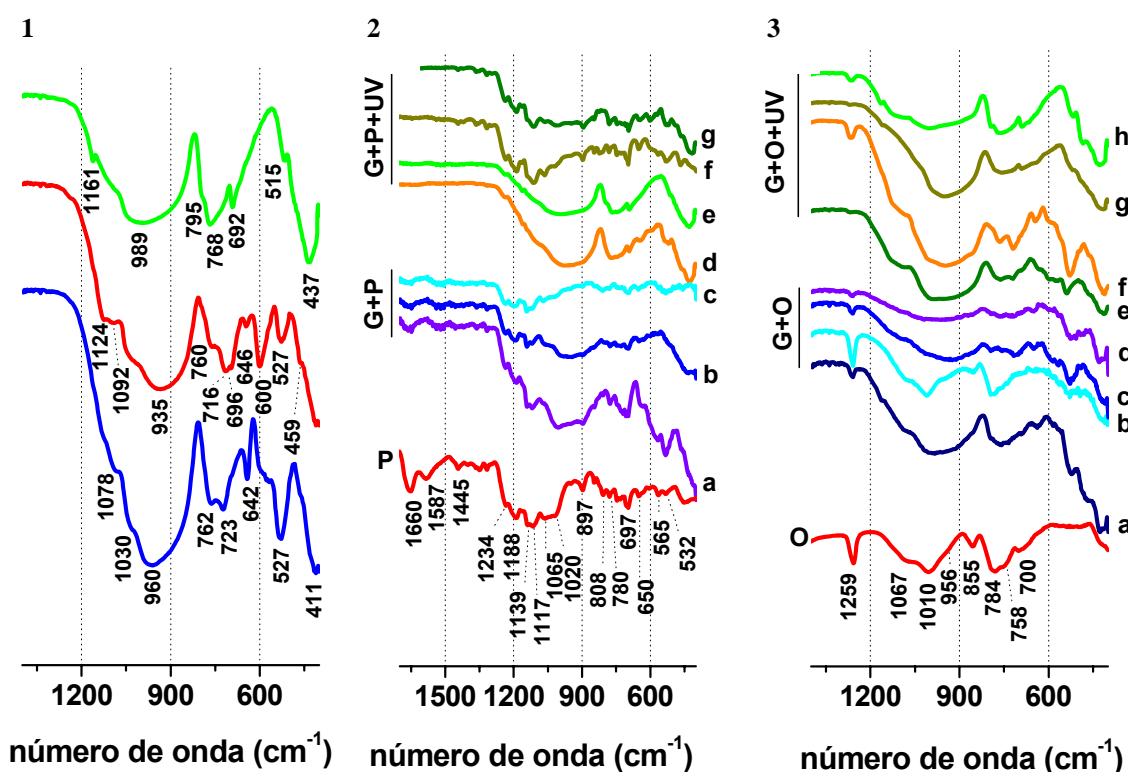


Figura 4.5.32.- Espectros ATR, 1. granito sin impregnar; 2. a-c: granito impregnado con Protectosil, d-g: granito impregnado con Protectosil después de la exposición a radiación UV, P: Protectosil; 3. a-d: granito impregnado con Ormosil, e-h: granito impregnado con Ormosil después de la exposición a radiación UV, O: Ormosil

La presencia de Protectosil y Ormosil en superficie se distingue claramente (Figura 4.5.32.-2) a,b,c y -3) a,b,c,d) por la aparición, fundamentalmente, de las bandas en el intervalo $1000\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$, y la señal a 1259 cm^{-1} , respectivamente.

No es posible señalar a partir de los espectros infrarrojos de las probetas impregnadas con Protectosil y Ormosil, la existencia de interacción química entre éstos y el sustrato, al no observarse desplazamiento alguno de las bandas de vibración.

Cuando las probetas de granito impregnadas han sido sometidas a radiación UV, la banda de vibración del Ormosil (1259 cm^{-1}) sigue siendo visible en superficie (Figura 4.5.32.-3) f,h). (A través de micro-Raman se han observado las bandas de tensión asimétrica y simétrica de los grupos CH_3 , a 2969 y 2910 cm^{-1} , tras el periodo de exposición; espectro no mostrado). También se continúa registrando la señal del *antigraffiti* fluorado (Figura 4.5.32.-2) f,g). Su ausencia en los espectros d y e de la

Figura 4.5.32.-2, podría relacionarse con una impregnación irregular del material de construcción.

4.5.8.3.2. Coordenadas cromáticas

Las superficies de granito sin impregnar e impregnadas con Protectosil (Figura 4.5.33.) experimentan, tras permanecer expuestas a 2000 horas de radiación, un similar ascenso de su luminosidad (ligeramente superior a las 2 unidades), relacionado con la propia heterogeneidad cromática del material. En las recubiertas con Ormosil, el superior incremento de este parámetro ($\Delta L^* = 4,29$) también se asocia a la naturaleza polimineral del substrato (no se observa a simple vista). Las variaciones de las coordenadas a^* y b^* son mínimas en todos los casos, salvo el segundo de los parámetros en la superficie del granito recubierto con Protectosil (pérdida de la tonalidad ligeramente amarilla proporcionada por el tratamiento) (Tabla IV.5.16.).

En resumen, la variación de color total (Tabla IV.5.16.) sólo es significativa en la superficie del granito impregnada con Ormosil, en relación con el ascenso de luminosidad registrado, sin embargo como se ha mencionado anteriormente, es producto de la heterogeneidad cromática del substrato.

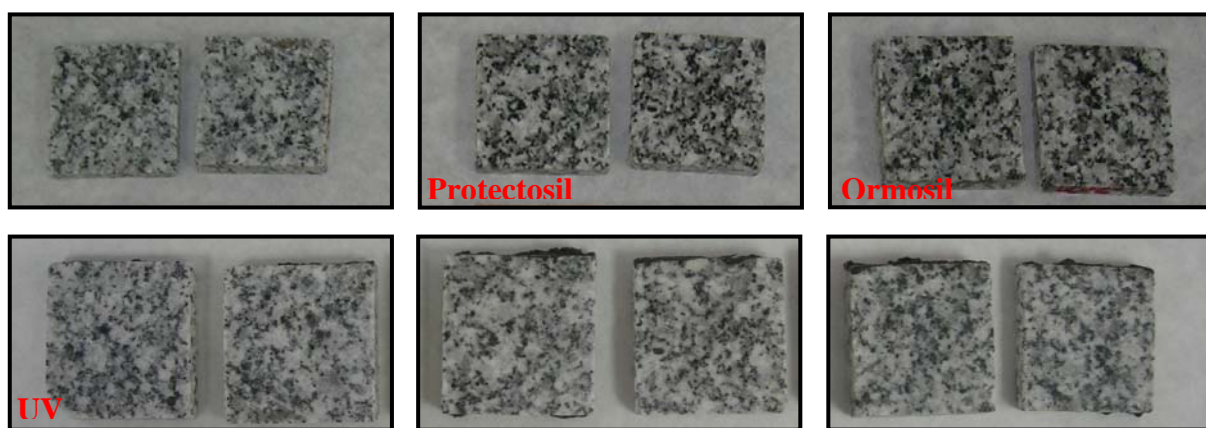


Figura 4.5.33.- Imágenes de las probetas de granito sin impregnar (izquierda), impregnadas con Protectosil (centro) y con Ormosil (derecha), antes (arriba) y después (abajo) de la exposición a radiación UV

Rivas, T. *et al.* (5) determinan en granitos tratados con hidrofugantes, sometidos a envejecimiento acelerado, descensos de luminosidad e incrementos de la componente amarilla (variaciones opuestas a las determinadas en este trabajo) que relacionan con el deterioro de los productos de tratamiento por acción de la radiación UV.

Tabla IV.5.16.- Parámetros cromáticos de las superficies de granito sin impregnar, e impregnadas con los dos tratamientos, Protectosil (Granito – P) y Ormosil (Granito – O), tras permanecer expuestas a radiación UV durante 2000 horas

	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	Δh	ΔIB	ΔIA	ΔE^*
Granito	2,32 $\pm 1,72$	-0,11 $\pm 0,01$	0,04 $\pm 0,35$	0,06 $\pm 0,23$	-11,02 $\pm 16,92$	2,96 $\pm 2,94$	-0,21 $\pm 1,13$	2,35 $\pm 1,69$
Granito - P	2,42 $\pm 1,58$	0,22 $\pm 0,08$	-1,35 $\pm 0,08$	-0,26 $\pm 0,13$	72,10 $\pm 27,41$	5,82 $\pm 1,36$	-3,19 $\pm 0,47$	2,83 $\pm 1,38$
Granito - O	4,29 $\pm 3,05$	-0,02 $\pm 0,07$	-0,25 $\pm 0,01$	-0,04 $\pm 0,06$	21,75 $\pm 8,42$	5,43 $\pm 3,83$	-0,56 $\pm 0,03$	4,30 $\pm 3,04$

BIBLIOGRAFÍA

1. Hlavay, J., Jonas, K., Elek, S. y Inczedy, J. Characterization of the particle size and the cristallinity of certain minerals by IR spectrometry and other instrumental methods-II. Investigation on quartz and fedspar. *Clays and Clay minerals*, vol. 26, 2 (1978), pp139-143
2. Gadsden, J.A. *Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds*. Ed. Butterworth, Londres, 1975
3. Perraki, Th. y Orfanoudaki A. Mineralogical study of zeolites from Pentalofos area, Thrace, Greece. *Applied Clay Science*, vol. 25, 1-2 (2004), pp. 9-16
4. Ostroumov, M. y Corona-Chávez, P. Mineralogical study of mordenite from the Sierra Madre del Sur, southwestern Mexico. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, vol. 20, 2 (2003), pp.133-138
5. Rivas, T., Silva, B. y Prieto, B. Medida de la durabilidad de dos tratamientos de hidrofugación aplicados a rocas graníticas. *Materiales de Construcción*, vol. 250 (1998), pp. 5-14
6. Di Gennaro, F., Ferrari, A., Pagella, C. y Cervellati, G. Petrographic study on efectiveness of antigraffiti protective treatment. Part 2-Stony materials of silicate composition. *Pittura e Vernici, European Coatings* 79, 6 (2003), pp. 7-14
7. Rivas, T., Silva, B. y Prieto, B. Permeability to water vapour in granitic rocks. Application to the study of deleterious effects of conservation treatments. *Building and Environment*, vol. 36, 2 (2001), pp. 239-246
8. Nwaubani, S.O., Mulheron, M., Tilly, G.P., y Schwamborn, B. Pore-structures and water transport properties of surface-treated building stones. *Materials and structures*, vol. 33 (2000), pp. 198-206
9. Fort, R., López de Azcona, M.C., Mingarro, F., Álvarez de Buergo, M. y Rodríguez, J. A comparative study of the efficiency of siloxanes methacrylates and microwaxes-based treatments applied to the stone materials of the Royal Palace of Madrid, Spain. 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venecia 19-24 junio (2000), pp.235-243
10. Houvenaghel, G. y Carmeliet, J. Dynamic Contact Angles, Wettability and Capillary Suction of Hydrophobic Porous Materials. *Hydrophobe III. 3rd International Conference on Surface technology with water Repellent Agents*. Aedificatio Publishers (2001), pp. 191-200
11. Cardiano, P., Sergi, S., Lazzari, M. y Piraino, P. Epoxy-silica polymers as restoration materials. *Polymer*, vol. 43 (2002), pp. 6635-6640
12. Brugnara, M., Della Volpe, C., Penati, A., Siboni, S., Poli, T. y Toniolo, L. Correct use of the contact angle in the evaluation of the protective action induced from polymer coating on the stone. *Annali di chimica*, vol. 93 (2003), pp. 881-888
13. Brugnara, M., Degasperis, E., Della Volpe, C., Maniglio, D., Penati, A., Siboni, S., Toniolo, L., Poli, T., Invernizzi, S. y Castelvetro, V. The application of the contact angle in monument protection: new materials and methods. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 241, 1-3, 14 (2004), pp. 299-312

14. Carmona Quiroga, P.M, Martínez-Ramírez, S. y Blanco-Varela, M.T. Protección de piedras naturales con un *antigraffiti* fluorado. *Materiales de construcción*, vol. 289-290 (2008), pp. 233-246
15. Du, J.W. New Additive to Enhance Surface Cleanability. *Paint & Coatings Industry*, junio (2003), pp. 77-81
http://www.pcimag.com/Articles/Cover_Story/5e446411aa6a7010VgnVCM100000f932a8c0
16. Freeman J., Wang A., Kuebler K. E. y Haskin L. A. Raman Spectroscopic Characterization of the Feldspars – Implications for In Situ Surface Mineral Characterization in Planetary Exploration. 34th LPSc (2003), resumen 1676
17. Legodi, M.A. y de Waal, D. Raman spectroscopic study of ancient South African domestic clay pottery. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 66, 1, (2007), pp. 135-142
18. Nishido, H., Ninagawa, K., Sakamoto, M., Gucsik, A., Okumura, T., Toyoda, S., Bérczi, Sz., Nagy, Sz. 3D Raman Spectroscopical Study of Quartz from Mt. Oikeyama, Japan, Emphasizing the Shock-induced Microdeformations . 37th Annual Lunar and Planetary Science Conference, Texas, 13-17 marzo (2006), resumen 1651
19. Atlas of Thermoanalytical Curves Vol. 5, Akademiai Kiado, Budapest. Ed. Liptay, G. Heyden & Son LTD, Londres, 1977
20. Pérez-Maqueda, L.A., Blanes, J.M., Pascual, J. y Pérez-Rodríguez, J.L. The influence of sonication on the thermal behavior of muscovite and biotite. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, 9 (2004), pp. 2793-2801
21. Mothé Filho, H.F., Polivanov, H., Barroso, E. V. y Mothé, C. G. Thermal and mechanical study from granite and marble industry reject. *Thermochimica Acta*, vol. 392-393, 15 (2002), pp. 47-50
22. Kirkpatrick, R.J., Kinsey, R.A., Smith, K.A., Henderson, D.M. y Oldfield, E. High resolution solid-state sodium-23, aluminum-27, and silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopic reconnaissance of alkali and plagioclase feldspars. *American Mineralogist*, vol. 70 (1985), pp. 106-123
23. Brus, J. y Skrdlantova, M. ¹H MAS NMR study of structure of hybrid siloxane-based networks and the interaction with quartz filler. *Journal of non-crystalline solids*, vol. 281, 1-3 (2001), pp 61-71
24. Kinsey, R.A., Kirkpatrick, R.J., Hower, J., K.A. Smith, y Oldfield, E. High resolution aluminum-27 and silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopic study of layer silicates, including clay minerals. *American Mineralogist*, vol. 70 (1985), pp. 537-548
25. Zendri, E., Biscontin, G., Nardini, I. y Riato, S. Characterization and reactivity of silicatic consolidants. *Construction and Building Materials*, vol. 21, 5 (2007), pp. 1098-1106
26. Bruton, C.J., Phillips, B.L., Meike, A., Martin. S. y Viani, B.E. Cement minerals at elevated temperature: thermodynamic and structural characteristics. Fall meeting of the Materials Research Society (MRS), Boston 29 noviembre - 3 diciembre (1993)

27. Yesinowski, J.P., Eckert, H. y Rossman, G.R. Characterization of hydrous species in minerals by high-speed proton MAS-NMR. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 110 (1988), pp.1367–1375
28. Turov, V. V., Turova, A. A., Goncharuk, E. V. y Gun'ko, V. M. Adsorption of methane with the presence of water on oxide, polymer and carbon adsorbents studied using ¹H NMR spectroscopy at low temperatures. *Applied Surface Science*, vol. 255, 5 (2008), pp. 3310-3317
29. Segalini, S. De Chirico, A., De Pinto, G. y Pegoraro, M. Antigraffiti removers and antigraffiti coatings. XXV FATIPEC Congress vol. 2 (2000), pp. 323-337
30. Rubio, J., Sánchez, M.J., Elvira, M.R., Rubio, F. y Oteo, J.L. Caracterización superficial de distintos materiales de construcción. *Materiales de Construcción*, vol. 56, 283 (2006), pp. 37-47
31. Schoderböck, P. y Lahaye, J. The influence of impurities contained in quartz sand on the catalytic reduction of nitric oxide by carbon monoxide. *Applied Surface Science*, vol. 93, 2 (1996), pp. 109-118
32. Shui, M., Reng, Y., Pu, B. y Li, J. Variation of surface characteristics of silica-coated calcium carbonate. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 273, 1 (2004), pp. 205-210
33. Vidal, A., Papirer, E., Wang, M.J. y Donnet, J.B. Modification of silica surfaces by grafting of alkyl chains. I - Characterization of silica surfaces by inverse gas-solid chromatography at zero surface coverage. *Chromatographia*, vol. 23, 2 (1987), pp. 121-128
34. Fowkes, F.M. Attractive forces at interfaces. *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 56, 12 (1964), pp. 40-52
35. Kinloch, A.J. *Encyclopedia of Materials Science and Engineering*, vol. 1. Ed. Bever, M.B. Pergamon Press, Oxford, 1986, pp. 65–70
36. Rodríguez, M.A., Rubio, J., Rubio, F., Liso, M.J. y Oteo, J.L. Application of inverse gas chromatography to the study of the surface properties of slates. *Clays and Clay minerals*, vol. 45, 5 (1997), pp. 670-680
37. Comard, M.-P., Calvet, R., Balard, H. y Dodds, J. A. The influence of polymer impregnation ratios on the surface properties of fumed silicas as determined by inverse gas chromatography. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 232, 2-3 (2004), pp. 269-274
38. Sun, C. y Berg, J.C. A review of the different techniques for solid surface acid–base characterization. *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 105, 1-3 (2003), pp. 151-175
39. Bellanger, M., Homand, F. y Remy, J.M. Water behaviour in limestones as a function of pores structure: Application to frost resistance of some Lorraine limestones *Engineering Geology*, vol. 36, 1-2 (1993), pp. 99-108
40. Iñigo, A. C., Vicente, M. A. y Rives, V. Weathering and decay of granitic rocks: its relation to their pore network. *Mechanics of Materials*, vol. 32, 9 (2000), pp. 555-560
41. García del Cura, M. A., Benavente, D., Bernabéu, A. y Martínez-Martínez, J. Estudio del efecto de los acabados superficiales en granitos y calizas para su aplicación en pavimentos exteriores de baldosas de piedra. *Materiales de Construcción*, vol. 58, 289-290 (2008), pp. 65-79

42. Del Río, L.M., López, F., Esteban, F.J., Tejado, J.J., Mota, M^a. I., González, I., Ramos, A. y San Emeterio, J.L. Ultrasonic study of alteration processes in granites caused by freezing and thawing. IEEE Ultrasonic Symposium 2005, pp. 415-418
43. Ausset, P., Lefèvre, R.A. y Del Monte, M. Early mechanisms of development of sulphated black crusts on carbonate stone. 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venecia 19-24 junio (2000), pp.329-337
44. Sabbioni, C., Zappia, G., Riontino, C., Blanco-Varela, M.T., Aguilera, J., Puertas, F., Van Balen, K. y Toumbakari, E.E. Atmospheric deterioration of ancient and modern hydraulic mortars. *Atmospheric Environment*, vol. 35, 3 (2001), pp. 539-548
45. Johansson, L.G., Lindqvist, O. y Mangio, R.E. and Corrosion of calcareous stones in humid air containing SO₂ and NO₂. *Durability of Building Materials*, vol. 5 (1988), pp. 439-449
46. Rivas Brea, T, Prieto Lamas, B. y Silva Hermo, B.S. Artificial weathering of granite. *Materiales de Construcción*, vol. 58, 289-290 (2008), pp. 179-189
47. Prieto, B., Seaward, M. R. D., Edwards, H. G. M, Rivas, T. y Silva, B. An Fourier transform-Raman spectroscopic study of gypsum neoformation by lichens growing on granitic rocks. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 55, 1(1998), pp. 211-217
48. Schiavon, N. Kaolinisation of granite in an urban environment. *Environmental Geology*, vol. 52 (2007), pp. 399-407
49. Blum, A. E. Feldspars in weathering. En: *Feldspars and their reactions*. Kluwer Academic Publishers, Holanda (1994), pp. 595-630

4.6. ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN ANTIGRAFFITI/LADRILLO

Antes de mostrar los resultados de la caracterización mineralógica del ladrillo, es necesario señalar que el material ha sido previamente hidrofugado en fábrica. Para luchar contra las eflorescencias que provocan las sales, procedentes fundamentalmente de los morteros en la puesta en obra, los ladrillos se sumergen en metilsiliconato de potasio ($K_3(O_3SiMe)$).

4.6.1. Caracterización mineralógica

4.6.1.1. DRX

Las fases mineralógicas mayoritarias identificadas a través de difracción de rayos X en el ladrillo son (Figura 4.6.1.): cuarzo (JCPDS 079-1910), feldespatos (anortita, JCPDS 002-0357 y microclina, JCPDS 001-0705), junto con diópsido (JCPDS 075-1092) y gehlenita (JCPDS 072-2128). Estas dos últimas especies minerales neoformadas, indican temperaturas de cocción por encima de los 900°C. La presencia de illita (JCPDS 009-0343) revela la temperatura de cocción de la pieza cerámica, está justo por encima de los 900°C **(1)**. La detección de calcita (JCPDS 003-0596), claramente establecida a través de espectroscopía infrarroja (Figura 4.6.2.), cuya temperatura de descomposición se sitúa alrededor de los 800°C **(2)** señala su origen secundario por recarbonatación. Por último, también se distingue la presencia de hematites, cuya temperatura de aparición es de 850°C **(3)**.

4.6.1.2. FTIR

En el espectro infrarrojo del ladrillo (Figura 4.6.2.), la banda más intensa a 1020 cm^{-1} se asigna a la tensión asimétrica Si(Al)-O de los silicatos **(4)**. La señal a 1422 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de tensión asimétrica de los grupos CO_3 de la calcita **(5)** y las de 795 y 775 cm^{-1} , a las de tensión simétrica Si-O, características del cuarzo **(4)**. Entre 725 y 636 cm^{-1} se registran las bandas de tensión simétrica Si(Al)-O **(6)**, y a menores frecuencias las de deformación simétrica, 563 cm^{-1} (y/o Fe-O de hematites **(5)**), y asimétrica (532 cm^{-1} y 465 cm^{-1}) **(4)**.

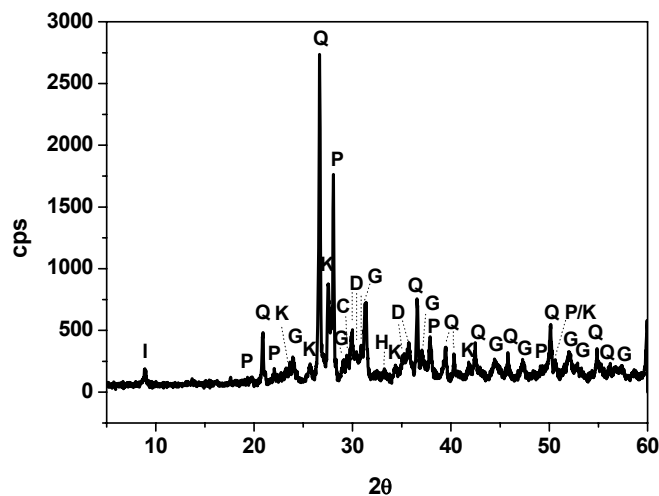


Figura 4.6.1.- Difractograma del ladrillo. *Q* = cuarzo, *P* = anortita, *K* = microclina, *G* = gehlenita, *D* = diópsido, *I* = illita, *C* = calcite, *H* = hematites

La banda a 3432 cm^{-1} corresponde a la tensión simétrica de los grupos OH, registrándose a 1631 cm^{-1} , la de deformación H-O-H del agua. A 1382 y 1258 cm^{-1} se localizan las bandas de vibración de los grupos CH_3 (deformación simétrica C-H) del metilsiliconato.

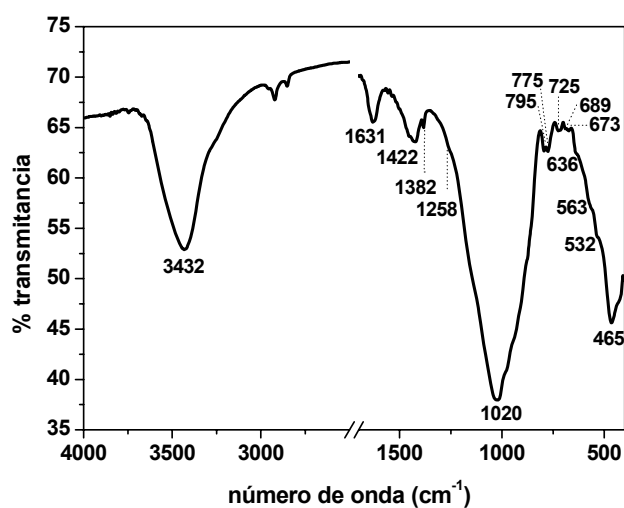


Figura 4.6.2.- Espectro infrarrojo del ladrillo

4.6.2. Caracterización físico-hídrica

4.6.2.1. Caracterización física

4.6.2.1.1. Color y brillo

Las elevadas coordenadas cromáticas del ladrillo ($a^* = 16,44$ y $b^* = 27,23$) (Tabla IV.6.1.), indican que su coloración homogénea (mínima dispersión de valores) oscila entre el amarillo y rojo, con predominio de la primera tonalidad, y su luminosidad es similar a la de otros ladrillos modernos (7).

Las superficies del ladrillo se oscurecen (descenso de L^* y del IB) y amarillean (incremento de b^* y del IA) con los tratamientos protectores (Tabla IV.6.1.). El primero de los fenómenos es ligeramente superior cuando se aplica Ormosil, mientras que el segundo es más acusado tras la impregnación con el producto fluorado. Estos cambios, junto con el ascenso de la coordenada a^* (componente roja), se traducen en variaciones de color similares, justo por debajo del límite en el que la variación total de color es considerada aceptable ($\Delta E^* < 5$, (8)), si bien en ambas, el oscurecimiento es claramente evidente a simple vista, al igual que las variaciones de brillo de las superficies (incrementando el doble por el Protectosil y reducido a la mitad por el Ormosil).

Los estudios de Croveri, P. y Chiavarini, M. (9) en los que diversos tratamientos consolidantes han sido aplicados a distintos materiales de construcción, entre ellos un ladrillo, señalan que sobre este último las modificaciones estéticas son más apreciables ($\Delta E^* \leq 10$) que en el resto de substratos, donde los cambios colorimétricos producidos son pequeños, $\Delta E^* \leq 6$.

Coinciden estos resultados no sólo con los de este trabajo de investigación, sino también con el de Tsakalof, A. *et al.* (10). En él, las alteraciones de color de las superficies de 5 materiales de construcción (dos mármoles, una arenisca, una caliza y un ladrillo), al aplicar diversos tratamientos protectores (basados fundamentalmente en silanos y siloxanos), son también, en líneas generales, superiores en el ladrillo (material más poroso) (con PDMS, $\Delta E^* = 4,3$; con una mezcla siloxana-acrítica, $\Delta E^* = 4,9$; ΔE^*

= 6,8 con silanos/siloxanos y perfluoropoliéter, y $\Delta E^* = 6,6$ con un fluoro-organosilano).

García Santos, A. *et al.* (11) analizan también las variaciones de las propiedades superficiales, color y luminosidad, de soportes cerámicos rústicos e industriales (cara vista) protegidos con diversos *antigraffiti* (ceras, acrílicos y poliuretanos), a través de procedimientos digitales, tomando como base el mismo tipo de cerámica sin protección. En los ladrillos industriales objeto de ese estudio, los tratamientos modifican su tonalidad, tendiendo hacia los tonos llamados “fríos”, por el incremento de los espacios verde y azul y la pérdida del rojo. Comportamiento diferente se observa con los dos *antigraffiti* objeto de este estudio que inducen un ligero ascenso de las componentes roja y amarilla (coordenadas a^* y b^* aumentan). En relación a la luminosidad, varía con las ceras de forma arbitraria, aumenta con un copolímero acrílico en base acuosa y disminuye con un *antigraffiti* de dos componentes basado en resinas acrílicas y con un poliuretano (con imprimación acrílica), comportamiento este último similar, al que se produce en los ladrillos impregnados con los tratamientos *antigraffiti* objeto de este estudio.

Tabla IV.6.1.- Parámetros cromáticos de la superficie del ladrillo sin impregnar, e impregnado con los dos tratamientos, Protectosil (Ladrillo – P) y Ormosil (Ladrillo – O)

	L*	a*	b*	C*	h	IB	IA	ΔE^*	UB
Ladrillo	61,68 ± 0,43	16,44 ± 0,11	27,23 ± 0,17	31,80 ± 0,19	58,88 ± 0,13	-32,06 ± 0,30	50,68 ± 0,38	-	3,2 ± 0,4
Ladrillo - P	59,75 ± 0,37	17,90 ± 0,09	31,24 ± 0,11	36,00 ± 0,14	60,20 ± 0,09	-37,35 ± 0,35	57,10 ± 0,25	4,70 ± 0,2	7,3 ± 0,6
Ladrillo - O	58,34 ± 0,45	18,25 ± 0,38	29,40 ± 0,75	34,58 ± 0,80	58,16 ± 0,25	-33,45 ± 1,00	55,46 ± 1,12	4,41 ± 0,75	1,6 ± 0,5

4.6.2.1.2. Porosimetría de mercurio

Se empleó la porosimetría de mercurio para estudiar el volumen de poros accesibles y su distribución. Estos datos son de gran interés, porque permiten conocer su comportamiento frente a los procesos de alteración, al controlar la entrada del agua y de los agentes de deterioro hacia el interior de cada pieza cerámica (12). Además como el sistema poroso representa el espacio donde se acumulan los tratamientos protectores, es

posible detectar modificaciones en la estructura porosa original del material, que permiten determinar la efectividad de los tratamientos de conservación. Así, el relleno parcial de los macroporos y su transformación en poros más pequeños puede provocar un mayor deterioro del material **(1)**.

Se caracteriza el ladrillo por su elevada porosidad (Tabla IV.6.2.) 32,93%, la máxima de todos los materiales de construcción seleccionados después del mortero de cal, si bien posee la mayor proporción de poros de menor tamaño ($<1\ \mu\text{m}$) dentro del rango capilar (Houvenaghel, G. y Carmeliet, J. **(13)** sitúan en este rango los poros mayores de $0,01\ \mu\text{m}$) (Figura 4.6.3.). Más del 90% de los poros tienen un diámetro comprendido entre 1 y $0,1\ \mu\text{m}$, concentrándose la mayor parte en torno a $0,3\ \mu\text{m}$, por lo que la posibilidad de sufrir daño por la formación de hielo y cristalización de sales en este material es mayor ($0,04\text{-}1\ \mu\text{m}$ de acuerdo a Bajare, D. y Svinka, V. **(14)**)

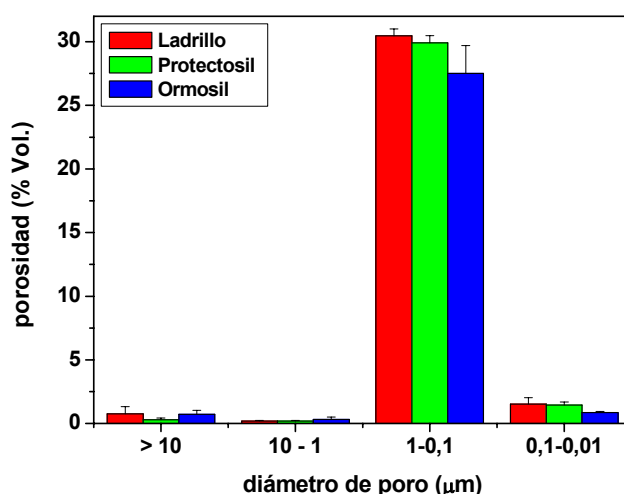


Figura 4.6.3.- Distribución de tamaño de poros del ladrillo sin tratar (barras rojas) y tras la aplicación de los antigraffiti, Protectosil (barras verdes) y Ormosil (barras azules)

La aplicación del Protectosil apenas reduce la porosidad total del material (descenso del 3,3%), y el Ormosil provoca un descenso del 10,7%, al rellenar los poros de diámetro inferior a $1\ \mu\text{m}$ (Tabla IV.6.2. y Figura 4.6.3.).

Tabla IV.6.2.- Porosidad total y distribución de tamaños de poros del ladrillo sin impregnar e impregnado con los dos tratamientos, Protectosil (Ladrillo – P) y Ormosil (Ladrillo – O) (% Volumen)

	Porosidad (% volumen)				
	total	> 10 μm	10-1 μm	1-0,1 μm	0,1-0,01 μm
Ladrillo	32,93 \pm 0,41 (100%)	0,76 \pm 0,55 (2,32%)	0,18 \pm 0,07 (0,54%)	30,45 \pm 0,54 (92,49%)	1,53 \pm 0,49 (4,64%)
Ladrillo - P	31,83 \pm 0,63 (100%)	0,30 \pm 0,13 (0,93%)	0,19 \pm 0,05 (0,58%)	29,90 \pm 0,57 (93,94%)	1,45 \pm 0,24 (4,56%)
Ladrillo - O	29,40 \pm 1,80 (100%)	0,73 \pm 0,31 (2,48%)	0,32 \pm 0,18 (1,07%)	27,50 \pm 2,20 (93,52%)	0,86 \pm 0,08 (2,93%)

4.6.2.2. Caracterización hídrica

4.6.2.2.1. Porosidad accesible al agua y coeficiente de saturación

La porosidad accesible al agua del ladrillo (27,43%) (Tabla IV.6.3.) es inferior a la de otros ladrillos históricos o más recientes **(7)** y difiere ligeramente de la determinada por intrusión de mercurio. Estas diferencias entre ambos tipos de determinaciones porosimétricas son lógicas, el mercurio es forzado a entrar en los poros del material mientras que el agua fluye libremente, y están relacionadas por tanto con el grado de interconexión de la red porosa del material (menores diferencias cuanto mayor es la interconexión) **(15)**. Normalmente los valores de intrusión de mercurio no superan a los de agua a vacío **(16)**, ya que el mercurio no llega a introducirse en los poros muy pequeños ($<0,0067 \mu\text{m}$ con el equipo empleado en el presente trabajo) y tampoco considera los poros con accesos muy grandes **(17)**, sin embargo la física de la intrusión de mercurio y la pérdida de agua al extraer las muestras del vacío para efectuar las pesadas, permiten obtener resultados contrarios. En el caso de las muestras impregnadas con Ormosil, las significativas diferencias entre ambas determinaciones (29,4% accesible al mercurio frente al 4,25% al agua) señalan la capacidad del tratamiento para tapar los poros de la superficie e impedir la entrada de agua.

Tabla IV.6.3.- Porosidad accesible al agua (% volumen) y coeficiente de saturación (% masa) del ladrillo antes y después de la aplicación de los *antigraffiti*, Protectosil (Ladrillo – P) y Ormosil (Ladrillo - O)

	Porosidad accesible al agua (% volumen)	Coeficiente de saturación (% masa)
Ladrillo	27,43 ± 0,16	15,19 ± 0,57
Ladrillo - P	28,61 ± 1,92	15,89 ± 0,26
Ladrillo - O	4,25 ± 1,74	1,25 ± 0,59

4.6.2.2.2. Permeabilidad al vapor de agua

Si bien es inevitable la reducción de la permeabilidad al vapor de agua de los materiales de construcción por efecto de la aplicación de tratamientos protectores (10) (depende fundamentalmente del radio de poro, del efecto hidrofóbico del producto y de su penetración en el sustrato (18)), se persigue su mínimo descenso posible que permita la evaporación de su humedad. Porque de lo contrario, la condensación cuando los tratamientos forman una película, puede conducir a su pérdida de adhesión y finalmente desprendimiento (10).

En el caso de los dos *antigraffiti*, el descenso de la permeabilidad que provocan es pequeño, 8,2% (Protectosil) y 12,53% (Ormosil) (Tabla IV.6.4.), y similar al inducido por otros tratamientos protectores también basados en siliconas (siloxanos/acrilatos, silano/siloxanos, siloxanos) en un ladrillo menos poroso (descensos entre 9,1 y 12,8%), e inferior al causado por un poliéter fluorado (descenso de 19,8%), y un fluoro-organosilano (descenso de 15,6%) (10). Sólo un siloxano (PDMS) sobre dos variedades de mármol poco porosas (0,21 y 0,36% de porosidad abierta), provoca mejores resultados (10).

Alessandrini, G. *et al.* (19) sugieren que la introducción de flúor determina una cierta reducción de la permeabilidad al vapor de agua, sin embargo esta propiedad se ve fuertemente afectada por el método de aplicación de los tratamientos y por la estructura porosa del material.

En otro material de construcción (biocalcarenita), Croveri, P. y Chiavarini, M. (9) determinan la permeabilidad al vapor de agua tras la aplicación de consolidantes, con y sin flúor (etil-silicato), revelando que los primeros provocan pequeños descensos (16-18%), aunque superiores al causado por este último (7%), sin bien los estudios de capilaridad, señalaron un mejor comportamiento de los fluorados.

Tabla IV.6.4.- Permeabilidad al vapor de agua del ladrillo y descenso de permeabilidad de las muestras tratadas con Protectosil (Ladrillo – P) y Ormosil (Ladrillo – O)

Ladrillo	Ladrillo - P	Ladrillo - O
$\delta \cdot 10^{-12}$ (kg/ m s Pa)	descenso %	
7,80 \pm 0,80	8,20 \pm 2,09	12,53 \pm 3,85

4.6.2.2.3. Ensayo de absorción de agua a baja presión

De todos los materiales de construcción ensayados, es el ladrillo el que absorbe menos cantidad de agua antes de la aplicación de los productos *antigraffiti*, tan sólo 0,18 kg/m²h (el coeficiente de absorción de superficies correctamente hidrofugadas es de 0,35 kg/m² h (0,2 cm³) (20)), dado que el material ha sido previamente hidrofugado en fábrica. Este mismo tratamiento (metilsiliconato de potasio) aplicado sobre una arenisca, reduce substancialmente la cantidad de agua absorbida a baja presión (18), especialmente si se compara con una resina acrílica, destacando además por provocar un mínimo descenso de permeabilidad (del 5,7% a las 48 horas).

La aplicación de los *antigraffiti* disminuye substancialmente (a la mitad) su capacidad absorbente (Figura 4.6.4.). Las diferencias en el grado de protección de los dos tratamientos en los primeros minutos del ensayo no son significativas (Tabla IV.6.5.), teniendo en cuenta que la mínima unidad de la escala graduada de la pipa es de 0,1 ml.

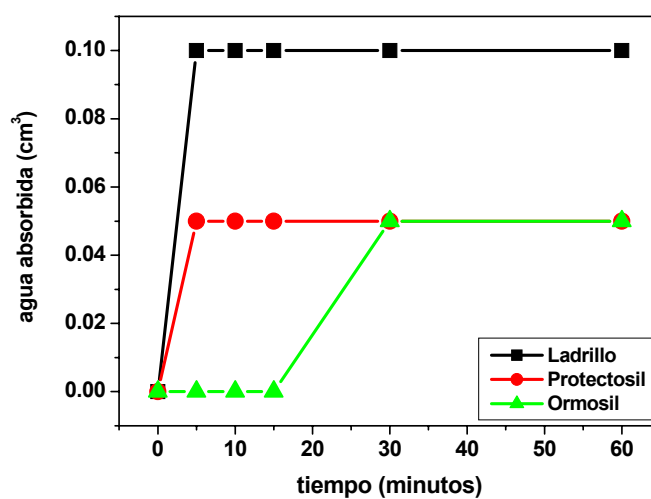


Figura 4.6.4.- Evolución con el tiempo de la cantidad de agua absorbida por la superficie del ladrillo, antes y después de ser tratado en superficie, con los antigraffiti

Tabla IV.6.5.- Porcentajes de protección en los distintos intervalos de tiempo (ensayo de la pipa)

	tiempo (minutos)	5	10	15	30	60
Protectosil	RP %	50	50	50	50	50
Ormosil		100	100	100	50	50

4.6.2.2.4. Ensayo de absorción de la gota

Tal y como ha señalado el ensayo de absorción de agua a baja presión (ensayo de la pipa), los dos productos *antigraffiti* reducen la cantidad de agua absorbida por el material (Tabla IV.6.6.).

Tabla IV.6.6.- Porcentajes de agua repelida y absorbida por las superficies del ladrillo, impregnadas con los dos antigraffiti, Protectosil (Ladrillo – P) y Ormosil (Ladrillo – O)

Tipo de superficie	% H ₂ O absorbida	% H ₂ O repelida
Ladrillo - P	0	100
Ladrillo - O	0	100

4.6.2.2.5. Ángulo de contacto y rugosidad

El método dinámico Wilhelmy, que calcula los ángulos de contacto medio de avance y retroceso de sólidos de geometría uniforme, exige que las caras del material a analizar posean las mismas propiedades. En el caso del ladrillo sólo si las probetas se extraen del interior del material (poroso y absorbente) se logra la homogeneidad deseada, sin embargo estas muestras no representan la superficie real del material donde se han determinado las principales propiedades físicas (coordenadas cromáticas, permeabilidad, absorción de agua a baja presión, ensayo de la gota). Es por esta razón, por la que las determinaciones del ángulo dinámico se han realizado sobre los dos tipos de probetas, las que poseen todas sus caras iguales (Tabla IV.6.7.) y las que son heterogéneas (una de las caras es la vista del ladrillo). Estas últimas aunque sin llegar a representar fielmente la superficie del material, son las que más se aproximan (Tabla IV.6.8.).

Tabla IV.6.7.- Ángulo de contacto dinámico de avance (θ_a) y retroceso (θ_r), histéresis (θ_h), (en grados) y rugosidad (R_a , μm) del ladrillo (núcleo) sin impregnar e impregnado con los dos antigraffiti, Protectosil (Ladrillo n. - P) y Ormosil (Ladrillo n. - O)

	θ_a (°)	θ_r (°)	θ_h (°)	R_a (μm)
Ladrillo (núcleo)	s.d.	s.d.	s.d.	$1,61 \pm 0,35$
Ladrillo n. - P	$114,78 \pm 2,88$	$67,26 \pm 6,47$	$47,52 \pm 3,92$	$1,32 \pm 0,47$
Ladrillo n. - O	$121,98 \pm 5,99$	$51,19 \pm 4,13$	$70,79 \pm 2,84$	$2,56 \pm 0,73$
s.d. sin determinar				

Tabla IV.6.8.- Ángulo de contacto dinámico de avance (θ_a) y retroceso (θ_r), histéresis (θ_h), (en grados) y rugosidad (R_a , μm) del ladrillo (exterior) sin impregnar e impregnado con los dos antigraffiti, Protectosil (Ladrillo e. - P) y Ormosil (Ladrillo e. - O)

	θ_a (°)	θ_r (°)	θ_h (°)	R_a^* (μm)
Ladrillo (exterior*)	$48,05 \pm 3,41$	s.d.	s.d.	$1,21 \pm 0,21$
Ladrillo e. - P	$119,06 \pm 7,55$	$60,44 \pm 7,40$	$58,62 \pm 14,08$	$0,86 \pm 0,08$
Ladrillo e. - O	$120,6 \pm 2,63$	$64,28 \pm 2,88$	$56,33 \pm 0,65$	$0,96 \pm 0,17$

* rugosidad determinada en la cara vista

En las primeras no es posible determinar ninguno de los ángulos, por la importante absorción de agua que se produce (Tabla IV.6.7.). La impregnación de las muestras con los tratamientos protectores permite, en cambio, la obtención de medidas tanto del ángulo de avance como del de retroceso. El primero es ligeramente superior en la muestra tratada con Ormosil, y el segundo, en la impregnada con Protectosil.

En las probetas heterogéneas (Tabla IV.6.8.), si se obtienen en cambio medidas del ángulo de avance, por la presencia de una cara menos energética **(21)** (permeable), a diferencia del de retroceso, que se sigue sin poder determinar por la absorción de agua, señalando la mayor representatividad de este último ángulo como indicador de la habilidad protectora de un polímero. Coincide con lo señalado por Houvenaghel, G. y Carmeliet, J. **(13)**, que consideran que el ángulo de contacto de avance inicial (método estático) es una indicación ambigua de la efectividad hidrofugante de un tratamiento protector, al contradecir las determinaciones de los coeficientes de absorción capilar, que permiten verificar experimentalmente la hidrofobicidad superficial de un tratamiento protector. De acuerdo a Tsakalof, A. *et al.* **(10)** las diferencias en la absorción de agua por capilaridad del material tratado y sin tratar representan la hidro-repelencia a largo plazo, mientras que las determinaciones del ángulo de contacto, de retroceso de acuerdo a lo señalado anteriormente, representan la hidro-repelencia instantánea.

Las muestras heterogéneas impregnadas con los dos productos de tratamiento, presentan valores similares tanto del ángulo de avance como del de retroceso (Tabla IV.6.8.). Por contra en las probetas homogéneas, es posible señalar el superior comportamiento hidrofugante del Protectosil frente al Ormosil, de acuerdo al valor del ángulo de retroceso (Tabla IV.6.7.).

Son varios los autores que determinan el ángulo de contacto estático en ladrillos de diferente porosidad impregnados con polímeros (Tabla IV.6.9.). De acuerdo con la bibliografía **(21)**, los valores del ángulo de contacto estático deben ser superiores a 90° en superficies bien hidrofugadas.

Croveri, P y Chiavarini, M. **(9)** obtienen en un ladrillo (porosidad total del 43%) impregnado con diversos consolidantes fluorados (poliuretanos), valores del ángulo entre 133 y 147°.

Tsakalof, A. *et al.* **(10)** en un ladrillo menos poroso (porosidad accesible al agua del 16%), determinan medidas entre 123 y 138° tras la aplicación de silanos, siloxanos, y mezclas de estos con polímeros acrílicos (los siloxanos) y fluorados (los silanos). Con la aplicación de un poliéter fluorado, el ángulo es inferior (115°).

Los valores del ángulo dinámico, el equivalente al estático, de los ladrillos hidrofugados con Protectosil y Ormosil son, a diferencia de los de las anteriores referencias, similares a los determinados por Houvenaghel, G. y Carmeliet, J. **(13)** en un ladrillo cerámico impregnado con dos hidrofugantes, un siloxano ($114,2 \pm 6,8^\circ$) y un silano ($112,1 \pm 7,4^\circ$). Las grandes desviaciones estándar obtenidas por estos autores, también similares a las del presente estudio, son atribuidas a las heterogeneidades, tanto en la rugosidad de las superficies, como en la efectividad local de los tratamientos protectores. Cardiano, P. *et al.* **(22)**, señalan como otro factor, la presencia de dominios hidrofóbicos e hidrofílicos en un polímero.

De acuerdo a Good, R.J. **(23)**, el método estático proporciona valores ligeramente inferiores a los obtenidos por el dinámico.

La ecuación de Young-Laplace que describe la forma de las gotas, es válida sólo para superficies pasivas, planas y químicamente homogéneas. En las superficies reales heterogéneas y porosas, el grado de recubrimiento de las superficies con los tratamientos protectores, afecta fuertemente a las determinaciones del ángulo estático. Cuanto mayor es la cantidad de producto absorbido, mayor es el ángulo de contacto, lo que explica que para un mismo polímero, se obtengan valores diferentes, en función de la superficie sobre la que se aplica **(10)**.

4.6.2.2.6. Análisis comparativo de los diversos métodos de medida de hidro-repelenia

Las determinaciones de la cantidad de agua absorbida por el ladrillo impregnado con los dos *antigraffiti* a través del ensayo de la pipa, la gota y el ángulo de contacto (en probetas con una cara vista) señalan un similar comportamiento de ambos tratamientos protectores, considerando que la superficie original tampoco es especialmente absorbente. Sin embargo, los resultados de porosidad accesible al agua revelan diferencias entre ambos tratamientos. Así, es mayor la capacidad del Ormosil para sellar la superficie del material.

Tabla IV.6.9.- Ángulo de contacto estático en ladrillos impregnados y sin impregnar de referencias bibliográficas, junto con ángulos de avance dinámico, del presente estudio

Θ_a (°) tratado	Θ_a (°) sin tratar	tratamiento	Ref.
133 ± 11		polímero fluorado	(9)
146 ± 4		polímero fluorado	
133 ± 12		polímero fluorado	
137 ± 5		silicato de etilo	
137,7		silanos + siloxanos	(10)
123,2		copolímero acrílico-siloxano	
136,6		poli-metil siloxano	
114,9		poliéter fluorado	
127,4		copolímero organosilano fluorado	
112,1 ± 7,4	110-120	silano	(13)
114,2 ± 6,8		siloxano	
119,06 ± 7,55	48,05 ± 3,41	Protectosil	
120,6 ± 2,63		Ormosil	

4.6.3. Determinación de la profundidad de penetración de los tratamientos protectores

4.6.3.1. BSE/EDX

La distribución en profundidad del contenido en F del Protectosil en el ladrillo, determinada a través de imágenes de *back-scattering*, es muy pequeña, inferior a 5 μm (Figura 4.6.5.), por lo que se considera que permanece en la superficie.

Como se ha señalado previamente, el mínimo contenido de Zr del Ormosil impide analizar su profundidad de penetración en la matriz porosa del material, de forma análoga.

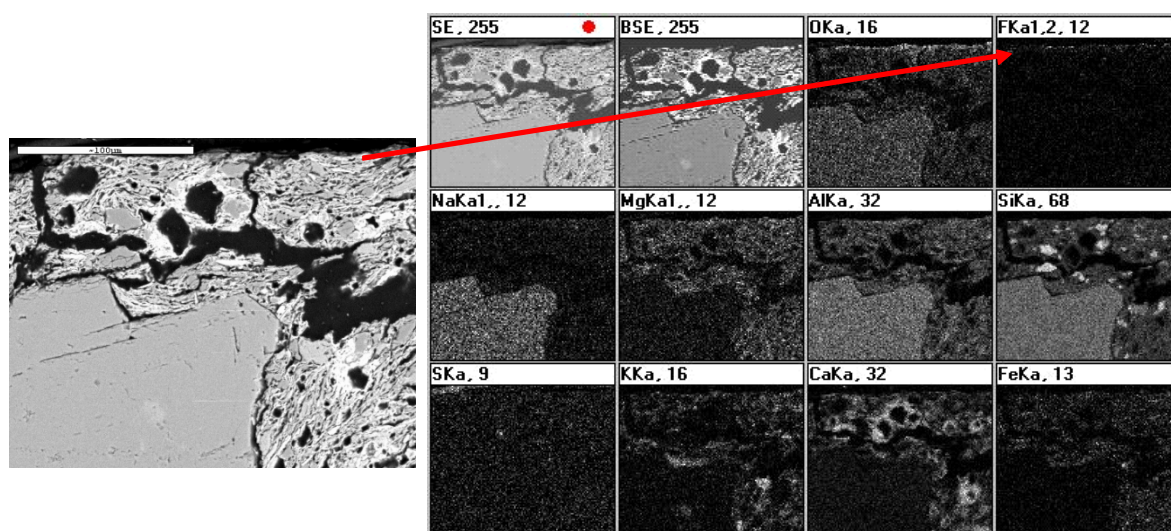


Figura 4.6.5.- Micrografía de una sección transversal del ladrillo, junto con “mapping” de distintos átomos, incluido el flúor

4.6.3.2. Raman

En la Figura 4.6.6. se representan los espectros Raman a lo largo de una sección del ladrillo impregnado con Ormosil, que permiten determinar la profundidad de penetración del tratamiento (500 μm en la imagen mostrada, y máxima en torno a las 570 μm), a través del seguimiento de las señales a 2909 y 2969 cm^{-1} características de los grupos CH_3 . Este valor es muy diferente al determinado, a través de imágenes BSE y mapas EDX, para el Protectosil.

De todos los materiales de construcción seleccionados en el presente estudio, es el ladrillo el único, en el que a través de micro-Raman se observa en la superficie impregnada con Protectosil una débil señal, con un máximo a 2914 cm^{-1} , que se podría atribuir al tratamiento protector (Figura 4.6.7), coincidiendo con la distribución de su contenido en F. En profundidad (10-30 μm) ya no se detecta, y aparece en su lugar una señal ancha de baja intensidad a menor frecuencia, confirmando los datos de BSE/EDX.

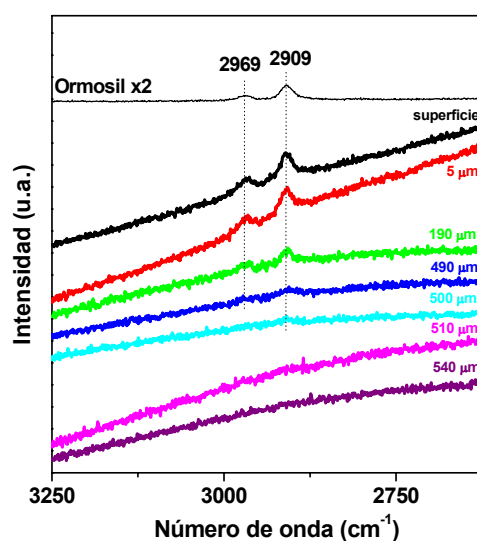


Figura 4.6.6.- Espectros Raman del ladrillo impregnado con Ormosil, en la superficie del sustrato y en profundidad, junto con el espectro del propio tratamiento (x2 = intensidad multiplicada por 2, para mejorar la visualización)

La gran diferencia de valores de penetración del Protectosil (BSE/EDX y micro-Raman) y Ormosil (sólo micro-Raman) en este sustrato, guarda una clara correlación con las determinaciones de la porosidad accesible al agua de las muestras impregnadas, 28,61% con Protectosil, y 4,25% con Ormosil (apartado 4.6.2.2.1.).

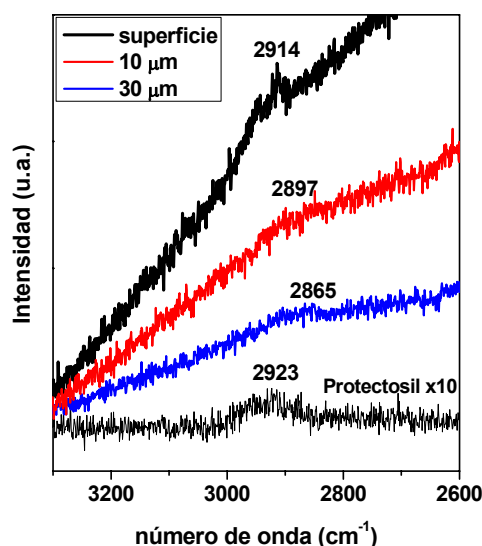


Figura 4.6.7.- Espectros Raman del ladrillo impregnado con Protectosil, en la superficie del sustrato y en profundidad, junto con el espectro del propio tratamiento

4.6.4. Estudio de la interacción del sustrato en polvo con los tratamientos

4.6.4.1. FTIR

En los espectros infrarrojos de las muestras de ladrillo en polvo impregnadas con distintas concentraciones de los *antigraffiti*, sólo se distingue la presencia de los productos de tratamiento cuando se aplican de forma más concentrada (75%), especialmente el Ormosil (Figura 4.6.8.).

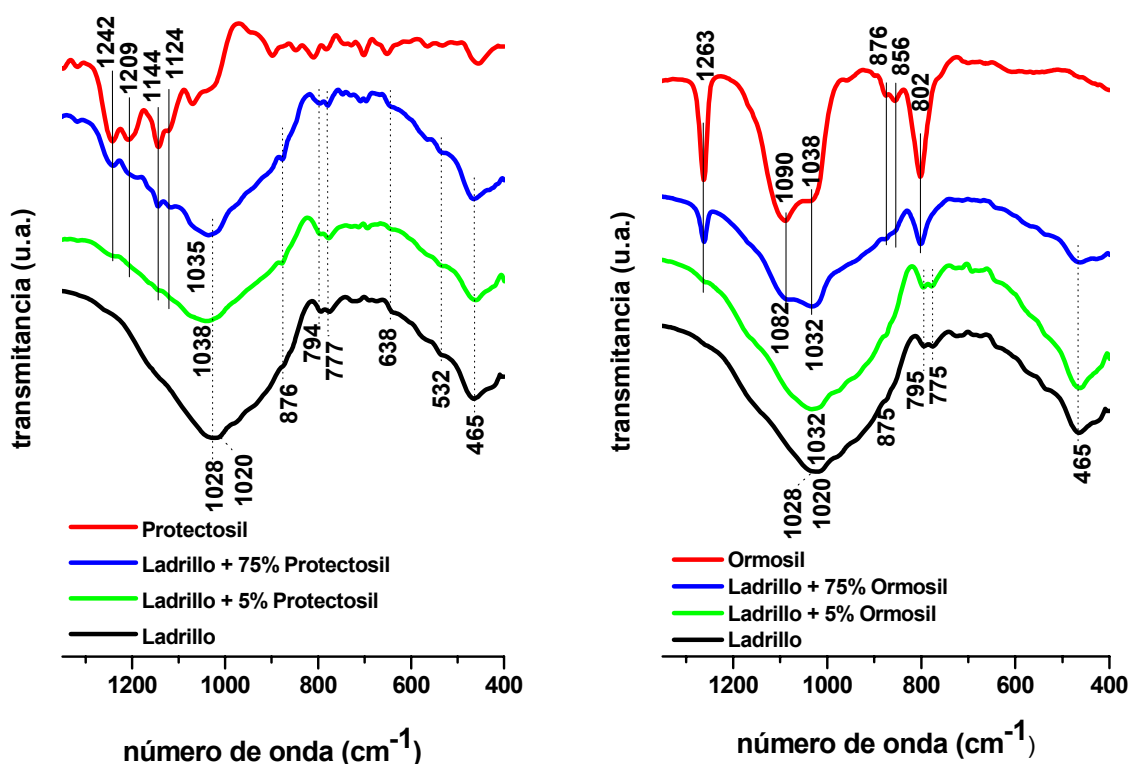


Figura 4.6.8.- Espectros infrarrojos (transmisión) del ladrillo impregnado con los *antigraffiti*, en distintos grados de dilución (5 y 75%), Protectosil (izquierda) y Ormosil (derecha), junto con los del sustrato y tratamientos, a modo de referencia

En relación a la posible interacción química de los tratamientos con el sustrato, no se observa en el caso de ladrillo recubierto con Ormosil, ningún desplazamiento significativo de bandas que permita determinarla (Figura 4.6.8.). En las tratadas con Protectosil en cambio, el desplazamiento de la principal banda de vibración del ladrillo ($1020\text{-}1028\text{ cm}^{-1}$) a mayores frecuencias (mayor longitud de las cadenas Si-O) podría sugerirlo, si bien la naturaleza polimineral del sustrato, con gran variedad de silicatos,

impide tal aseveración, como se ha señalado previamente en el caso del granito (apartado 4.5.5.1.)

4.6.4.2. Análisis termogravimétrico y de flujo de calor

Se caracteriza el ladrillo por su estabilidad térmica ya que como se ha señalado previamente a través del estudio de DRX, su temperatura de cocción es elevada, alrededor de los 900°C. Sólo pierde, un 0,6% de masa, producto de la deshidroxilación de la illita y la descarbonatación de la calcita, entre los 561 y 648°C, que se asocia a la pequeña señal endotérmica a 640°C (Figura 4.6.9.).

En los termogramas del substrato impregnado con Protectosil al 5 y 75%, se detectan las distintas etapas de descomposición del tratamiento, con una mayor pérdida de masa entre los 200 y 400°C relacionada con la oxidación de las unidades fluorocarbonadas (Tabla IV.6.10.y Figura 4.6.9.), con un máximo en la curva DTG en torno a los 350°C acompañado de otro a 511°C, esta última sólo presente en la muestra impregnada con mayor cantidad de tratamiento protector. En las curvas de flujo de calor se observan leves inflexiones exotérmicas, la primera superados los 200°C y la segunda en torno a los 450°C, ambas asociadas al tratamiento. Estos datos no revelan la existencia de interacción química entre el ladrillo y el Protectosil.

La incorporación de Ormosil no modifica tanto la pérdida de masa, por la presencia de gran cantidad de Si en su formulación (Tabla IV.6.10.). En la muestra impregnada con mayor concentración de producto, se produce una pérdida gradual inicialmente, que se acentúa a partir de los 400°C con un máximo a 486°C en la curva DTG (Figura 4.6.9.), producto de la oxidación de sus grupos alquílicos. La única señal exotérmica registrada corresponde a la máxima del Ormosil, a 520°C. A diferencia de las muestras impregnadas con el tratamiento fluorado, en éstas si se distingue la señal de descomposición de la illita, ligeramente retrasada, unos 15°C, por la presencia del recubrimiento protector, lo que podría indicar una ligera interacción con el substrato y/o confirmar el mayor grado de recubrimiento de las partículas con este tratamiento.

La absorción de Protectosil en la superficie de las partículas de ladrillo no es directamente proporcional a su grado de dilución. Cuando la concentración del producto aplicado es del 5%, un 7,3% de *antigraffiti* queda retenido, frente al 9,7% depositado cuando el material se impregna con Protectosil al 75%. La cantidad de Ormosil impregnado aumenta considerablemente con la concentración de tratamiento, de aproximadamente un 0,6% (5%) a un 7,6% (75%).

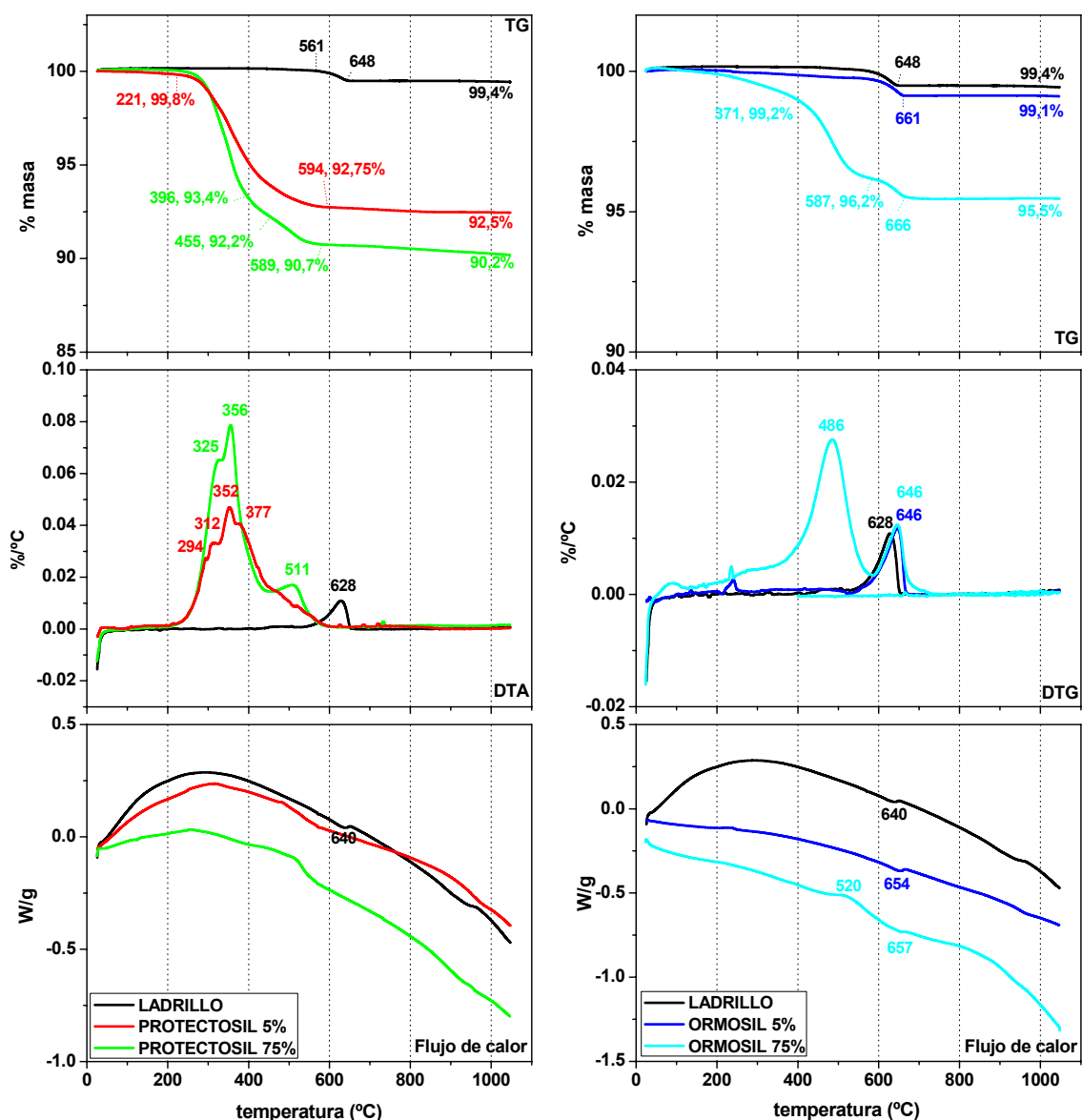


Figura 4.6.9.- Curvas, de arriba a abajo, TG, DTG y DSC, del ladrillo sin impregnar, e impregnado con distintos porcentajes de los dos tratamientos antigraffiti (5% y 75% disueltos en sus respectivos disolventes), Protectosil (izquierda) y Ormosil (derecha)

Tabla IV.6.10.- Porcentajes de pérdida de masa del ladrillo, antes y después de ser impregnado con los dos tratamientos antigraffiti, Protectosil y Ormosil (5 y 75% en volumen de los tratamientos, en sus respectivos disolventes)

°C		Ladrillo	5% P	75% P	Protectosil	5% O	75% O	Ormosil
25-100	H ₂ O	0	0	0	3,66	0	0	0,71
100-200	OH	0	0,11	0	4,32	0	0,10	2,05
200-400	OH	0	4,74	6,77	66,75	0,13	0,92	9,42
400-600	OH	0,10	2,39	2,50	20,49	0,22	2,87	40,14
600-1047	CO ₂	0,45	0,28	0,50	0,43	0,53	0,64	0,48
Total		0,55	7,52	9,77	95,65	0,88	4,53	52,8

4.6.4.3. BET

Se determinó la superficie específica y la distribución de tamaños de poros (en el intervalo 1-200 nm) en partículas de ladrillo de diámetro comprendido entre 250-425 µm. De los dos tratamientos protectores el Ormosil rellena los poros de las partículas de ladrillo en mayor medida que el Protectosil (independientemente de su grado de dilución en n-propanol), provocando un importante descenso de su superficie específica (de 3,8 m²/g a 1,3 y 0,1 m²/g en las impregnadas, con el 5 y 75% respectivamente) (Figuras 4.6.10. y 4.6.11.).

La distribución de tamaños de poros del ladrillo entre 1 y 200 nm (Figura 4.6.10.), apenas se ve modificada por el Protectosil diluido. Con la aplicación del mismo concentrado (75%) no se observa un relleno preferente de los poros de mayor tamaño y si de los de diámetro comprendido entre 1 y 3 nm.

En la impregnadas con Ormosil al 5%, el descenso de porosidad, ligeramente superior al obtenido con el Protectosil concentrado, afecta fundamentalmente a los microporos (<2 nm, IUPAC) y mesoporos (2-50 nm, IUPAC) (Figura 4.6.10.). La aplicación del Ormosil más concentrado, provoca el relleno completo de la porosidad de las partículas de ladrillo (Figuras 4.6.10.).

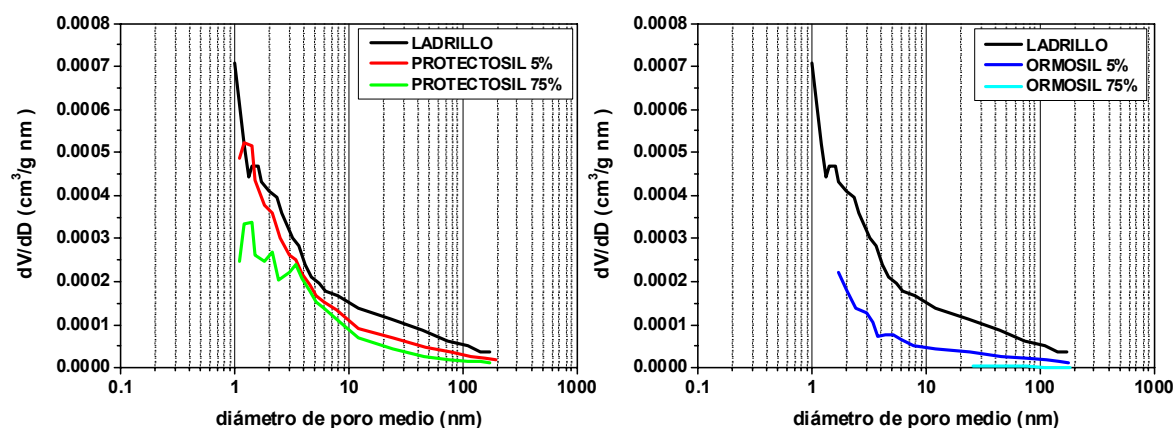


Figura 4.6.10.- Distribución de tamaños de poros del ladrillo antes y después de ser impregnado con distintas proporciones de los tratamientos antigraffiti

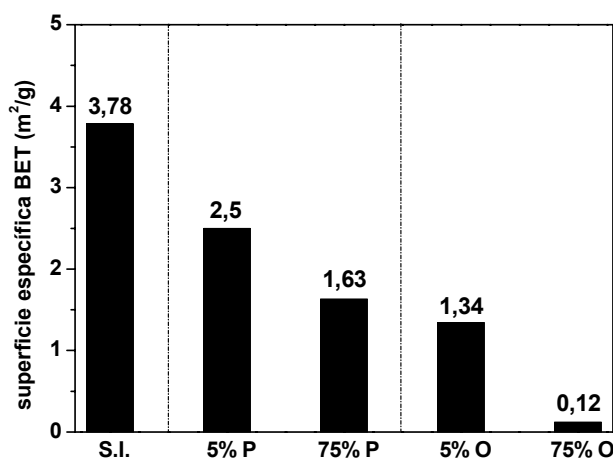


Figura 4.6.11.- Superficie específica BET (m^2/g) del ladrillo sin impregnar (S.I.) y después de ser tratado con distintas proporciones de los tratamientos antigraffiti (P = Protectosil y O = Ormosil)

4.6.4.4. RMN

La espectroscopía de ^{29}Si que proporciona información significativa de la variación del entorno químico de átomos de silicio, podría ser de gran utilidad en el estudio de la interacción del ladrillo y los tratamientos *antigraffiti*. Sin embargo la propia naturaleza del material (amorfa y cristalina) y su composición polimineral dificultan el análisis, especialmente cuando los cambios en los desplazamientos químicos no son significativos y la variación de intensidad de las señales puede

relacionarse con la mayor o menor concentración de determinado mineral en la muestra analizada.

En la Figura 4.6.12. se muestran los espectros del ladrillo en polvo sin impregnar e impregnado con los dos tratamientos protectores (distintas concentraciones), además de los de los dos *antigraffiti* a modo de referencia. En el espectro deconvolucionado del material no impregnado, junto con los picos a -72,5 y -89,3 ppm característicos de unidades Q^0 de la gehlenita (24) y Q^4 de los feldespatos (25), se distingue un importante hombro a -95,2 ppm, también asignado a unidades Q^4 (25) al igual que el que aparece a 100,7 ppm, y otros más pequeñas a -79,5 (Q^1) (26) y -84,6 ppm (Q^2 (diópsido) (27) y Q^4 (25)), además de la pequeña resonancia del cuarzo a -108,3 (Q^0 (0Al)) (28). Las señales a -64,7 y -115,7 ppm se atribuyen al ruido.

En los espectros de las muestras impregnadas con los tratamientos concentrados (al 75%) el elevado ruido de las señales no permite relacionar la variación de área de las distintas componentes deconvolucionadas, con la existencia de algún tipo de interacción química con el ladrillo (Figura 4.6.12. y Tabla IV.6.11.).

En el ladrillo impregnado con Ormosil al 5%, los porcentajes de unidades Q^0 (gehlenita) y Q^4 (feldespatos) son similares a los de la muestra sin tratar (14,8 frente al 11,7% y 54,3 frente al 60,4%) (Tabla IV.6.11.). Las principales diferencias del espectro de la mezcla en relación al de referencia, son el incremento de la señal correspondiente al cuarzo y el cambio de intensidad relativa de las señales asociadas a unidades Q^1 y Q^2 , si bien el sumatorio del porcentaje de ambas áreas es similar (14,3% en la muestra tratada y 15,7% en la sin tratar). Son por tanto cambios, que teniendo en cuenta la poca cantidad de producto que recubre las partículas (0,6% de acuerdo a termogravimetría) no se pueden atribuir a la existencia de interacción del sustrato con el *antigraffiti* y si a la naturaleza polimineral del material.

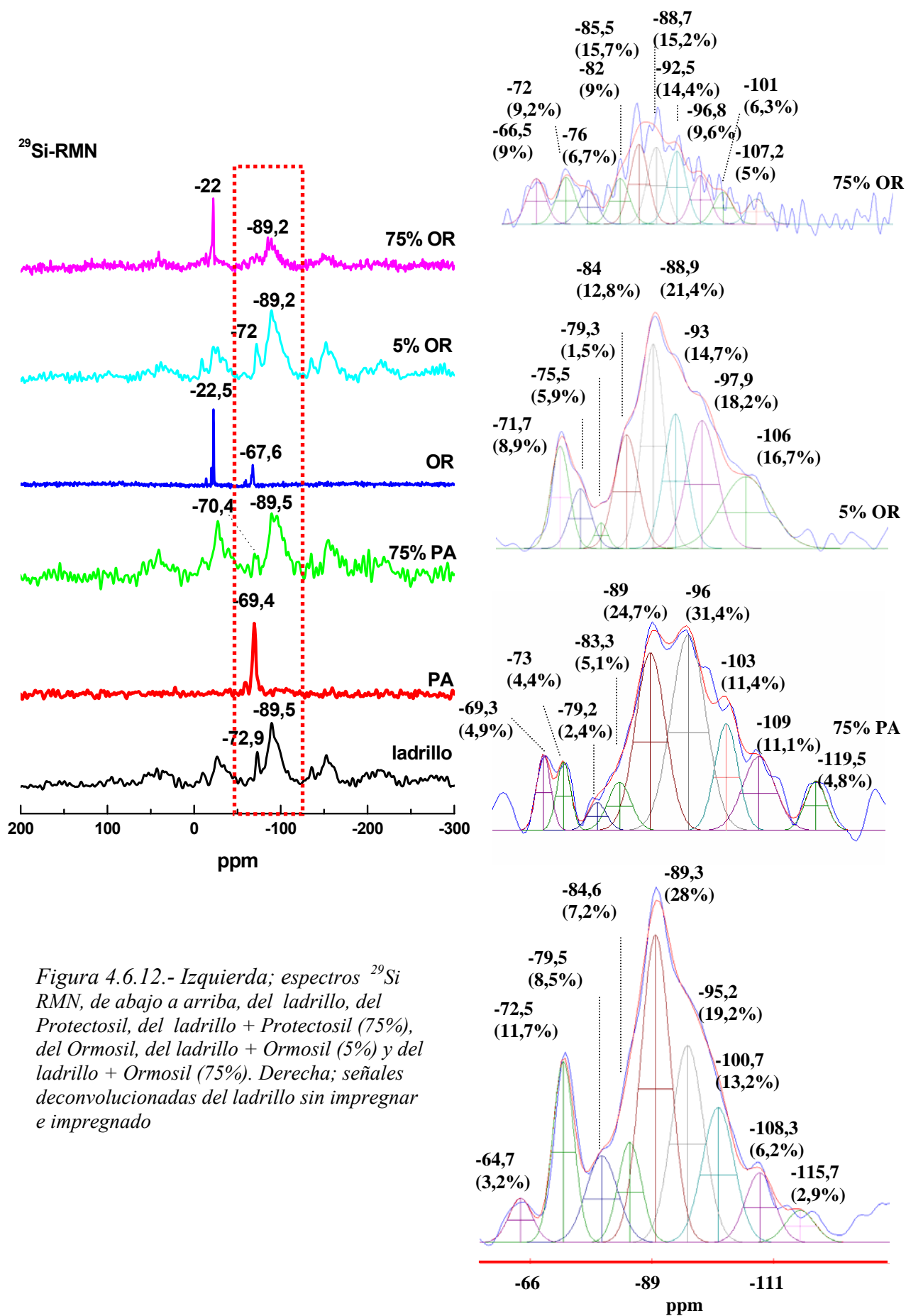


Figura 4.6.12.- Izquierda; espectros ²⁹Si RMN, de abajo a arriba, del ladrillo, del Protectosil, del ladrillo + Protectosil (75%), del Ormosil, del ladrillo + Ormosil (5%) y del ladrillo + Ormosil (75%). Derecha; señales deconvolucionadas del ladrillo sin impregnar e impregnado

La impregnación del sustrato en polvo con Ormosil concentrado provoca la aparición de una nueva señal a -22 ppm, correspondiente a las unidades D^2 ($R_2'Si(OSi)_2$) de las cadenas de PDMS del propio tratamiento (Figura 4.6.12.). También se distinguen en los espectros deconvolucionados de esta muestra y en el de la tratada con Protectosil al 75%, las componentes correspondientes a las unidades T^3 ($R'(SiOSi)_3$) de ambos tratamientos, a -66,5 y -69,3 ppm respectivamente. En el primero de los casos, esta atribución no es del todo clara dado el alto ruido que presenta la señal.

Tabla IV.6.11.- Desplazamientos químicos (δ , ppm) y áreas (A, %) de las señales Q^i del ladrillo y de sus mezclas con los antigraffiti

		Q^0		Q^1	Q^2	Q^4 (4 Al)	Q^4 (2 Al)	Q^4 (1 Al)	Q^4 (4 Si)		
ladrillo	δ ppm	-64,7	-72,5	-79,5	-84,6	-89,3	-95,2	-100,7	-108,3	-115,7	
	A %	3,2	11,7	8,5	7,2	28	19,2	13,2	6,2	2,9	
ladrillo + 75% PA	δ ppm	-69,3	-73	-79,2	-83,3	-89	-96	-103	-109	-119,5	
	A %	4,9	4,4	2,4	5,1	24,7	31,4	11,4	11,1	4,8	
ladrillo + 5% OR	δ ppm	-71,7	-75,5	-79,3	-84	-88,9	-93	-97,9	-106		
	A %	8,9	5,9	1,50	12,8	21,4	14,7	18,2	16,7		
ladrillo + 75% OR	δ ppm	-66,5	-72	-76	-82	-85,5	-88,7	-92,5	-96,8	-101	-107,2
	A %	9	9,2	6,7	9	15,7	15,2	14,4	9,6	6,3	5

En cursiva, ruido de las señales

El ladrillo no modifica las señales de los núcleos ^{19}F del tratamiento (Figura 4.6.13.). El espectro de la mezcla muestra abundantes bandas de rotación debido al contenido en hierro del material de construcción.

De los espectros de resonancia de los núcleos de carbono, se deduce que las partículas de ladrillo están bien recubiertas por el Ormosil concentrado (de acuerdo a termogravimetría (TG), la cantidad de producto depositada sobre las partículas es del 7,6%), al observarse la señal más intensa del tratamiento, a 1,2 ppm (Figura 4.6.14.). (El ligero desplazamiento y ensanchamiento de esta resonancia en el espectro de la mezcla, como se ha señalado en capítulos anteriores, no se relaciona con un fenómeno de interacción). La aplicación de este mismo *antigraffiti* más diluido apenas deja un

residuo del 0,6% recubriendo las partículas del material (TG), por lo que el contenido de núcleos ^{13}C está por debajo del límite de detección de la técnica. En la muestra impregnada con Protectosil al 75% (7,3% de producto depositado según termogravimetría), sólo se distingue el grupo de resonancias atribuidas a las largas cadenas fluoradas del polímero, entre aproximadamente 110 y 120 ppm. El elevado ruido de la señal impide relacionar los cambios de intensidades observados, con la existencia de interacción substrato/tratamiento.

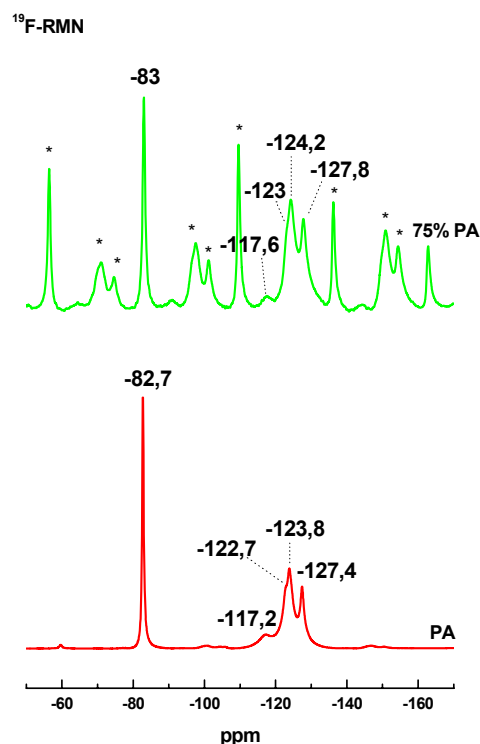


Figura 4.6.13.- Espectros ^{19}F RMN del Protectosil (abajo) y del ladrillo impregnado con este mismo tratamiento (arriba) (*= bandas de rotación)

El desplazamiento químico a 4,5 ppm en el espectro ^1H RMN deconvolucionado del ladrillo, corresponde a las moléculas de agua estructural (no sólo de la illita sino de otras especies minerales, como los feldespatos **(29)** o el diópsido **(30)**) y la señal a 1,3 ppm, a los protones de los grupos hidroxilo **(31,32)**. La señal más intensa a -2,7 ppm se asigna de acuerdo a Turow, V.V. *et al.* **(33)** a agua adsorbida y la de la cola del espectro a 7,8 ppm se atribuye a grupos silanoles ($\text{SiO}_x\text{-H}_2\text{O}$) **(28,32)** (Figura 4.6.15. y Tabla IV.6.12.).

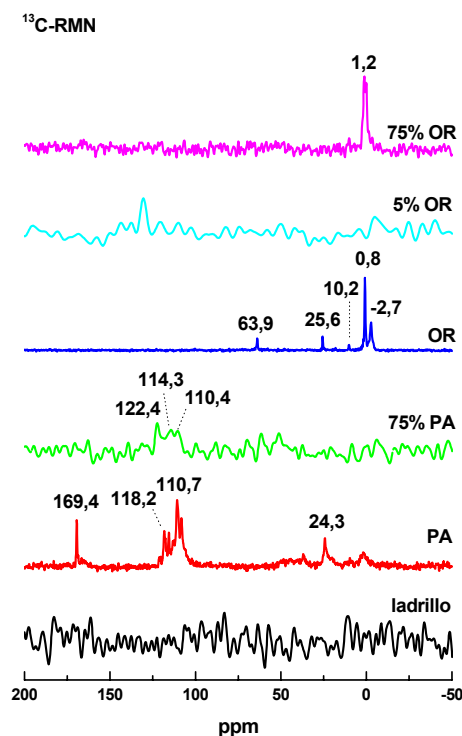


Figura 4.6.14.- Espectros ^{13}C RMN, de abajo a arriba, del ladrillo, del Protectosil, del ladrillo + Protectosil (75%), del Ormosil, del ladrillo + Ormosil (5%) y del ladrillo + Ormosil (75%)

La impregnación del ladrillo con Protectosil, no modifica significativamente la forma del espectro de resonancia magnética ^1H del sustrato (aparición de una nueva señal a 0,12 ppm que podría corresponder a los protones de los grupos metilo del hidrofugante aplicado en manufactura) (Figura 4.6.15.). El Ormosil en cambio, en sus distintas concentraciones, provoca importantes variaciones. Cuando se aplica más concentrado, en el espectro obtenido se observan fundamentalmente las señales características del tratamiento, en el intervalo 3,7-0,2 ppm (el hombro entre ambas señales representa al sustrato). El ligero e idéntico desplazamiento de la principal resonancia, igualmente observado en otros materiales, no es por tanto producto de la interacción. Cuando el grado de dilución del *antigraffiti* es mayor, disminuyen las señales del agua, estructural y absorbida, presentes en la muestra (Tabla IV.6.12.).

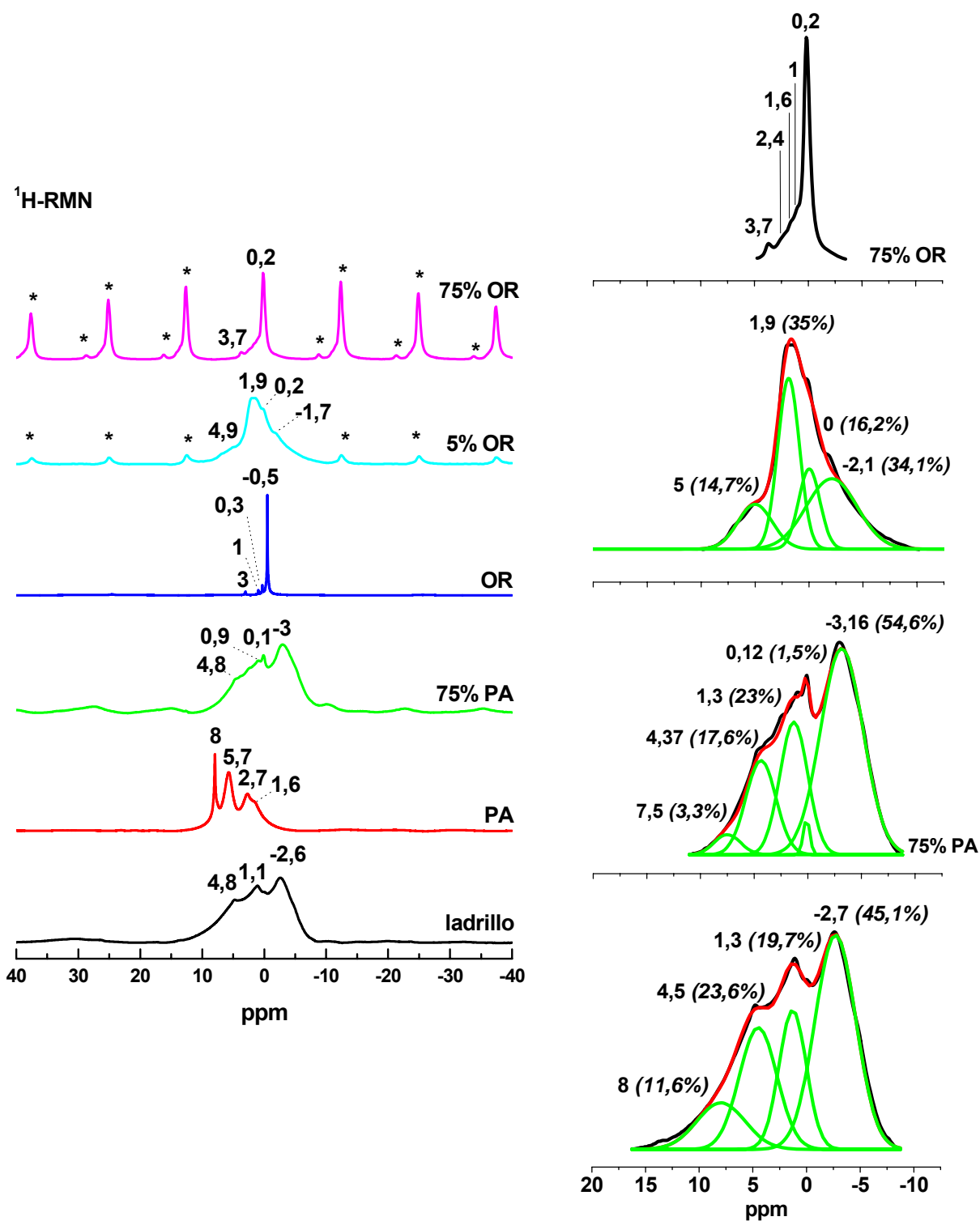


Figura 4.6.15.- Izquierda; espectros ¹H RMN, de abajo a arriba, del ladrillo, del Protectosil, del ladrillo + Protectosil (75%), del Ormosil, del ladrillo + Ormosil (5%) y del ladrillo + Ormosil (75%). Derecha; señales deconvolucionadas del ladrillo sin impregnar e impregnado

Tabla IV.6.12.- Porcentajes de las áreas de cada una de las señales ^1H del ladrillo y de sus mezclas con los *antigraffiti*. (No se muestran los resultados del ladrillo + Ormosil (75%), porque las señales que aparecen en el espectro son del tratamiento y no del sustrato)

	$\text{SiO}_x\text{-H}_2\text{O}$	H_2O estructural	OH	OH	H_2O adsorbida
Ladrillo	8 ppm (11,6%)	4,5 ppm (23,6%)	1,3 ppm (19,7%)		-2,7 ppm (45,1%)
Ladrillo + 75% Protectosil	7,5 ppm (3,3%)	4,4 ppm (17,6%)	1,3 ppm (23%)	0,12 ppm (1,5%)	-3,2 ppm (54,6%)
Ladrillo + 5% Ormosil		5 ppm (14,7%)	1,9 ppm (35%)	0 ppm (16,2 %)	-2,1 ppm (34,1%)

4.6.5. Evaluación de la protección *antigraffiti*

4.6.5.1. Coordenadas cromáticas

De todos los materiales de construcción seleccionados en el presente estudio, es el ladrillo protegido con los dos *antigraffiti*, en el que la limpieza de las pintadas es más efectiva, tal y como se aprecia en Figura 4.6.16, donde se muestran las imágenes de las superficies tras completarse cuatro ciclos de pintura-limpieza.

Las propias características del sustrato, baja rugosidad e hidrofugación previa en fábrica favorecen la obtención de estos buenos resultados, sin embargo, las determinaciones de los parámetros cromáticos de las superficies del ladrillo no impregnadas con los *antigraffiti*, tras la limpieza de los esmaltes (un sólo ciclo, ΔE^* entre 5,57 (negro) y 7,95 (verde)) (Tabla IV.6.13.), señalan la importancia de la naturaleza oleo-repelente de los dos tratamientos protectores, especialmente el Protectosil, en la consecución de una limpieza tan efectiva.

Los buenos resultados de limpieza alcanzados superan a los determinados en un ladrillo cara vista también impregnado con diversos *antigraffiti* (34), en los que tras la limpieza de las pintadas con detergente, la superficie del material permanece sucia (cera con resinas acrílicas y polímero fluorado en solución hidroalcohólica), o la pintura se elimina parcialmente (polímeros acrílicos fluorados, mezcla de silano-siloxanos en agua, emulsión en agua de siliconas y polímeros fluorados).



Figura 4.6.16.- Imágenes de las probetas de ladrillo tratadas con Protectosil (izquierda) y con Ormosil (derecha) tras efectuar los sucesivos ciclos de limpieza de los tres esmaltes sintéticos, rojo (1ª y 4ª columna), verde (2ª y 5ª columna) y negro (3ª y 6ª columna), (las diferencias de tonalidad de las imágenes no son reales, sino producto de la diferente iluminación al capturarlas)

Los datos de color recogidos en la Tabla IV.6.13., se representan en las Figuras 4.6.17., 4.6.18. (coordenadas cromáticas CIE, 1976) y 4.6.19. (índices ASTM E313, 2005).

Las variaciones de color total registradas (Tabla IV.6.13. y Figura 4.6.20.), inferiores en las probetas protegidas con Protectosil, no superan las 5 unidades (umbral de admisión (**8**)), salvo en las tratadas con Ormosil tras la limpieza de los esmaltes rojo y negro (3 y 4º ciclo). En el caso de estas últimas, los cambios están relacionados fundamentalmente con el oscurecimiento de las superficies (Tabla IV.6.13. y Figura 4.6.18.). Inicialmente este tratamiento también provoca la mayor pérdida de luminosidad (Tabla IV.6.1.), mientras que el Protectosil favorece el “amarilleamiento” (Tabla IV.6.13. y Figura 4.6.17.). La luminosidad también descende en las superficies tratadas con Protectosil aunque en menor medida, al igual que el incremento de la coordenada a^* (Tabla IV.6.13. y Figuras 4.6.17. y 4.6.18.).

El índice de blanco coincide en señalar la mayor tendencia de las superficies protegidas con Protectosil hacia la tonalidad amarilla ($\Delta IB < 0$) (Tabla IV.6.13. y Figura 4.6.19.), sin embargo el índice del mismo nombre, IA, no muestra una clara correlación con las anteriores determinaciones (ΔIB y Δb^*), lo que señalaría la mayor idoneidad de las coordenadas CIELab, para la caracterización cromática del ladrillo.

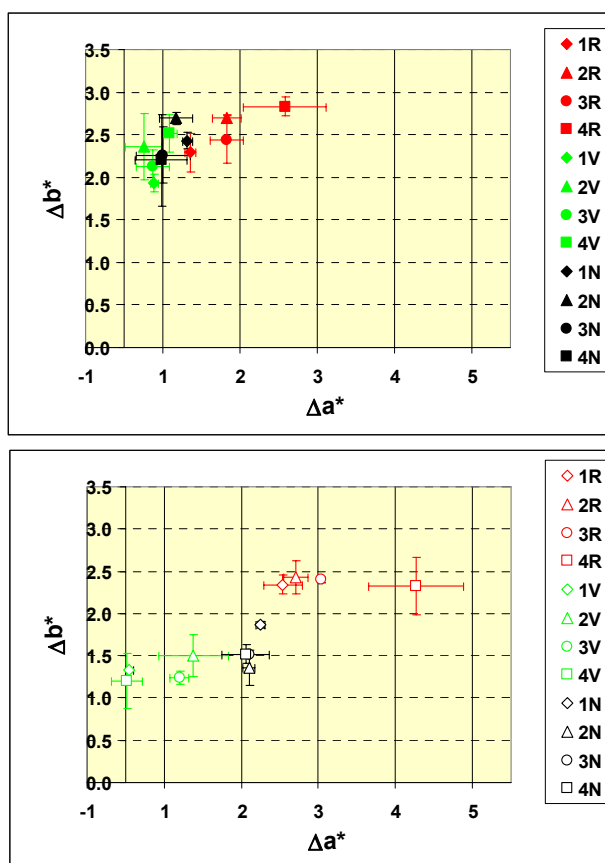


Figura 4.6.17.- Variaciones de las coordenadas cromáticas a^* y b^* del ladrillo tratado con Protectosil (puntos rellenos, arriba) y con Ormosil (puntos vacíos, abajo), tras cada uno de los ciclos de limpieza (1-4) de los esmaltes rojo, verde y negro. El origen de coordenadas representa la muestra sin tratar

Tabla IV.6.13.- Variación de los principales parámetros cromáticos determinados en la superficie del ladrillo sin impregnar, tras efectuar 1 sólo ciclo de limpieza de tres esmaltes sintéticos: rojo, verde y negro, y en las impregnadas con Protectosil (P) y Ormosil (O), tras 4 ciclos

LADRILLO	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	Δh	ΔIB	ΔIA	ΔE^*
1ºRojo	-5,89 ± 1,29	2,76 ± 0,44	1,30 ± 0,66	2,58 ± 0,53	-2,83 ± 0,99	1,55 ± 1,83	5,03 ± 0,31	6,69 ± 1,10
1ºRojo-P	-1,49 ± 0,15	0,86 ± 0,07	2,29 ± 0,23	2,41 ± 0,21	0,74 ± 0,19	-2,97 ± 0,45	3,91 ± 0,29	2,87 ± 0,17
2ºRojo-P	-1,77 ± 0,20	1,33 ± 0,19	2,69 ± 0,04	2,99 ± 0,06	0,41 ± 0,31	-3,10 ± 0,70	4,60 ± 0,06	3,49 ± 0,14
3ºRojo-P	-1,79 ± 0,34	1,33 ± 0,21	2,44 ± 0,28	2,78 ± 0,29	0,20 ± 0,30	-3,01 ± 0,58	4,29 ± 0,36	3,33 ± 0,31
4ºRojo-P	-2,37 ± 0,48	2,08 ± 0,54	2,83 ± 0,11	3,50 ± 0,24	-0,53 ± 0,81	-3,22 ± 0,47	5,12 ± 0,21	4,26 ± 0,49
1ºRojo-O	-3,60 ± 0,64	2,04 ± 0,25	2,34 ± 0,11	3,06 ± 0,09	-0,89 ± 0,43	-1,58 ± 0,62	5,17 ± 0,23	4,77 ± 0,54
2ºRojo-O	-3,54 ± 0,18	2,21 ± 0,16	2,43 ± 0,20	3,23 ± 0,25	-1,05 ± 0,07	-1,77 ± 0,22	5,27 ± 0,36	4,84 ± 0,29
3ºRojo-O	-3,91 ± 0,19	2,53 ± 0,02	2,40 ± 0,03	3,38 ± 0,02	-1,52 ± 0,04	-1,47 ± 0,18	5,44 ± 0,07	5,24 ± 0,13
4ºRojo-O	-4,81 ± 0,60	3,77 ± 0,62	2,33 ± 0,34	4,00 ± 0,41	-3,25 ± 0,94	-0,72 ± 0,64	5,86 ± 0,60	6,55 ± 0,81
1ºVerde	-7,77 ± 1,17	-1,10 ± 1,27	-0,71 ± 0,61	-1,17 ± 1,16	1,11 ± 1,50	5,73 ± 1,59	3,10 ± 0,30	7,95 ± 1,38
1ºVerde-P	-1,32 ± 0,14	0,39 ± 0,05	1,93 ± 0,10	1,86 ± 0,11	1,12 ± 0,05	-2,47 ± 0,07	3,31 ± 0,21	2,37 ± 0,16
2ºVerde-P	-1,10 ± 0,22	0,25 ± 0,23	2,36 ± 0,39	2,17 ± 0,45	1,69 ± 0,09	-3,35 ± 0,51	3,78 ± 0,64	2,62 ± 0,46
3ºVerde-P	-1,86 ± 0,02	0,37 ± 0,22	2,12 ± 0,20	2,02 ± 0,18	1,31 ± 0,41	-2,41 ± 0,32	3,86 ± 0,27	2,85 ± 0,14
4ºVerde-P	-2,01 ± 0,41	0,59 ± 0,10	2,51 ± 0,22	2,46 ± 0,15	1,32 ± 0,33	-2,94 ± 0,52	4,47 ± 0,32	3,29 ± 0,25
1ºVerde-O	-2,41 ± 0,36	0,05 ± 0,05	1,33 ± 0,34	1,17 ± 0,30	1,11 ± 0,28	-0,73 ± 0,61	3,08 ± 0,49	2,77 ± 0,33
2ºVerde-O	-3,40 ± 0,55	0,88 ± 0,45	1,50 ± 0,25	1,74 ± 0,35	0,04 ± 0,65	-0,40 ± 0,36	3,90 ± 0,56	3,84 ± 0,64
3ºVerde-O	-4,10 ± 0,17	0,70 ± 0,12	1,24 ± 0,08	1,43 ± 0,13	0,06 ± 0,12	0,49 ± 0,17	3,91 ± 0,16	4,34 ± 0,16
4ºVerde-O	-4,02 ± 1,02	0,01 ± 0,20	1,20 ± 0,33	1,04 ± 0,36	1,07 ± 0,22	0,51 ± 1,06	3,79 ± 0,47	4,22 ± 0,94
1ºNegro	-5,23 ± 0,43	1,42 ± 0,81	1,03 ± 0,33	1,63 ± 0,70	-1,16 ± 0,90	1,56 ± 0,79	4,25 ± 0,25	5,57 ± 0,13
1ºNegro-P	-1,43 ± 0,22	0,82 ± 0,06	2,43 ± 0,10	2,51 ± 0,10	0,92 ± 0,12	-3,24 ± 0,26	4,07 ± 0,15	2,95 ± 0,13
2ºNegro-P	-1,44 ± 0,22	0,67 ± 0,22	2,69 ± 0,07	2,66 ± 0,14	1,35 ± 0,32	-3,66 ± 0,18	4,41 ± 0,17	3,13 ± 0,16
3ºNegro-P	-2,11 ± 0,60	0,50 ± 0,35	2,26 ± 0,33	2,20 ± 0,44	1,24 ± 0,31	-2,45 ± 0,61	4,18 ± 0,62	3,16 ± 0,56
4ºNegro-P	-2,51 ± 0,30	0,48 ± 0,34	2,20 ± 0,54	2,13 ± 0,63	1,22 ± 0,19	-2,06 ± 0,86	4,31 ± 0,78	3,39 ± 0,48
1ºNegro-O	-3,53 ± 0,56	1,75 ± 0,06	1,87 ± 0,04	2,51 ± 0,06	-0,89 ± 0,08	-0,92 ± 0,42	4,50 ± 0,30	4,37 ± 0,46
2ºNegro-O	-3,86 ± 0,36	1,60 ± 0,08	1,36 ± 0,21	2,00 ± 0,21	-1,13 ± 0,14	0,09 ± 0,55	3,98 ± 0,16	4,40 ± 0,26
3ºNegro-O	-4,65 ± 0,12	1,60 ± 0,15	1,51 ± 0,27	2,13 ± 0,31	-1,00 ± 0,03	0,42 ± 0,39	4,62 ± 0,41	5,15 ± 0,20
4ºNegro-O	-4,90 ± 0,20	1,56 ± 0,31	1,52 ± 0,11	2,11 ± 0,25	-0,94 ± 0,36	0,58 ± 0,06	4,77 ± 0,26	5,36 ± 0,30

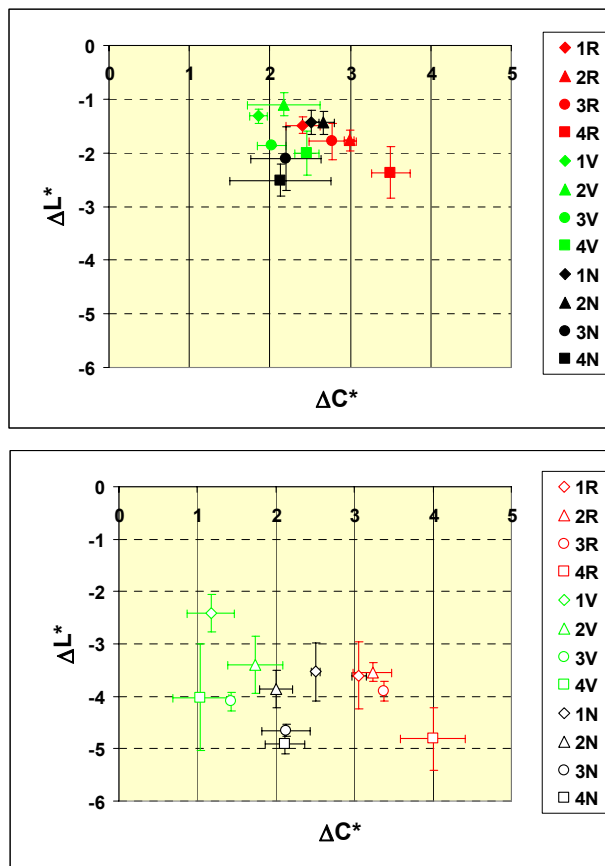
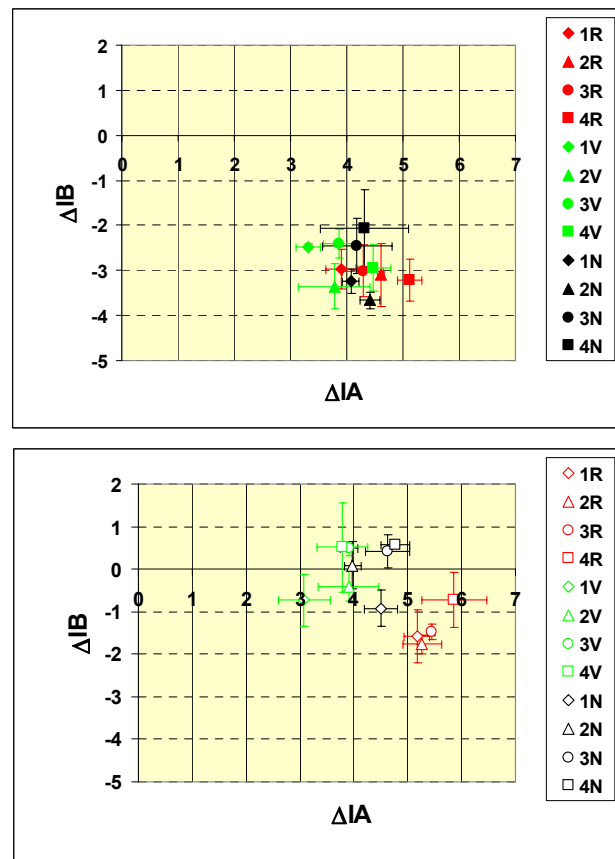


Figura 4.6.18.- Variaciones de cromaticidad ($C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$), y luminosidad (L^*) del ladrillo tratado con Protectosil (puntos rellenos, arriba) y con Ormosil (puntos vacíos, abajo), tras cada uno de los ciclos de limpieza (1-4) de los esmaltes rojo, verde y negro. El origen de coordenadas representa la muestra sin tratar

Figura 4.6.19.- Variaciones de los índices de amarillo (IA) y blanco (IB) del ladrillo tratado con Protectosil (puntos rellenos, arriba) y con Ormosil (puntos vacíos, abajo), tras cada uno de los ciclos de limpieza (1-4) de los esmaltes rojo, verde y negro. El origen de coordenadas representa la muestra sin tratar



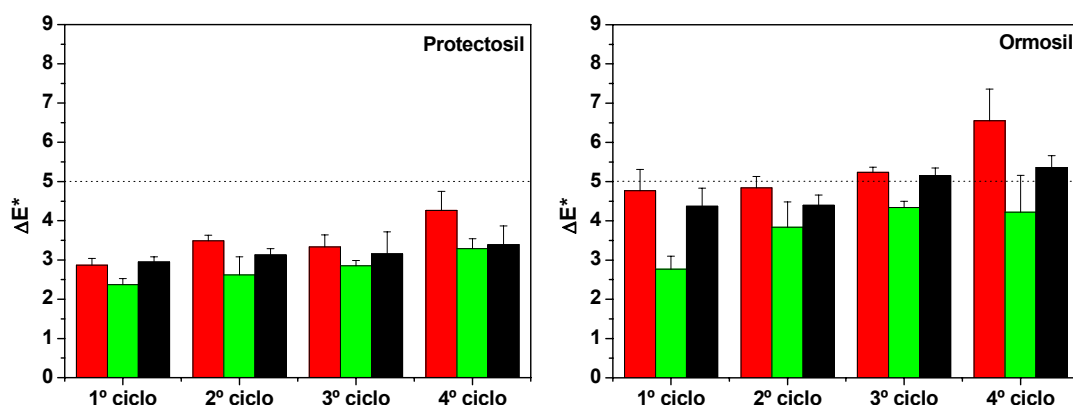


Figura 4.6.20.- Variación de color total ($\Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$) de las superficies de ladrillo protegidas con Protectosil (izquierda) y Ormosil (derecha) tras efectuar la limpieza de las pintadas realizadas (hasta cuatro ciclos) con tres esmaltes sintéticos en spray, rojo, verde y negro (mismo color representado por las barras)

4.6.5.2. Ángulo de contacto dinámico

La presencia de pintura sobre los dos tipos de probetas de ladrillo protegidas con los dos *antigraffiti*, disminuye el ángulo de avance. (Tablas IV.6.14., IV.6.15. y Figura 4.6.21). Así, en las protegidas con Protectosil desciende desde 114,78° hasta valores comprendidos entre 71,60-92,95°, en las muestras homogéneas, y desde 119,06° a 97,23-106,73°, en las heterogéneas. En las recubiertas con Ormosil, varía desde los 121,98° y 120,6° iniciales, determinados respectivamente en las probetas extraídas del núcleo y del exterior, hasta 87,27-89,22° y 87,24-92,44°. La limpieza provoca su aumento, alcanzando sólo las impregnadas con Protectosil valores próximos a los originales (Tablas IV.6.14. y IV.6.15., Figura 4.6.21.), lo que indicaría que la limpieza de los esmaltes ha sido más efectiva.

El ángulo de retroceso disminuye también con el recubrimiento de pintura, excepto en las probetas extraídas del núcleo impregnadas con Ormosil (Figura 4.6.21. y Tablas IV.6.14., IV.6.15.). La eliminación de los esmaltes provoca de nuevo su descenso, salvo en aquellas que poseen una cara vista, impregnadas con Protectosil y pintadas de rojo y verde, en las que aumenta aunque sin llegar a los valores iniciales. (En estas probetas pintadas también se han registrado los menores ángulos de avance).

La limpieza de los esmaltes incrementa la histéresis, en mayor medida en las muestras impregnadas con Protectosil. Variaciones en la heterogeneidad de las superficies explican este fenómeno, no así tanto en este caso la rugosidad, ya que en las muestras protegidas con Ormosil, en las que se ha determinado una rugosidad superior, la histéresis es menor (Tablas 4.6.14. y 4.6.15.).

Tabla IV.6.14.- Ángulos de contacto dinámico de avance y retroceso, histéresis (en grados) y rugosidad (R_a , μm) del ladrillo (caras homogéneas) impregnado con los dos tratamientos antigraffiti, tras pintar las probetas y efectuar su limpieza

LADRILLO - núcleo		Θ_a (°)	Θ_r (°)	Θ_h (°)	R_a (μm)
Protectosil	sin pintar	114,78 \pm 2,88	67,26 \pm 6,47	47,52 \pm 3,92	1,32 \pm 0,47
	pintadas	ROJO	78,68	31,32	47,36
		VERDE	71,60	22,38	49,22
		NEGRO	92,95	48,45	44,50
	limpias	ROJO	107,97	39,25	68,72
		VERDE	110,58	44,75	65,83
		NEGRO	105,40	32,80	72,60
					1,22 \pm 0,36
					1,44 \pm 0,93
Ormosil	sin pintar	121,98 \pm 5,99	51,19 \pm 4,13	70,79 \pm 2,84	2,56 \pm 0,73
	pintadas	ROJO	87,27	49,90	37,37
		VERDE	89,04	54,42	34,63
		NEGRO	89,22	53,19	36,03
	limpias	ROJO	113,68	45,91	67,77
		VERDE	97,99	46,05	51,94
		NEGRO	104,361	45,18	59,18
					2,19 \pm 0,95
					2,09 \pm 0,49
					2,06 \pm 0,35

4.6.6. Cromatografía inversa de gases a dilución infinita (IGC-ID)

4.6.6.1. Determinación de la componente dispersiva de la energía superficial

La energía dispersiva del ladrillo sin impregnar e impregnado con diferentes concentraciones de Protectosil y Ormosil (5 y 75%) se ha obtenido, como se ha indicado previamente, mediante la adsorción de una serie consecutiva de n-alcanos, a 40, 50 y 60°C (Figura 4.6.22. y Figura 4.6.23.).

Tabla IV.6.15.- Ángulos de contacto dinámico de avance y retroceso, histéresis (en grados) y rugosidad (R_a , μm) del ladrillo (caras heterogéneas) impregnado con los dos tratamientos antigraffiti, tras pintar las probetas y efectuar su limpieza.*= rugosidad de la cara vista

LADRILLO - exterior		Θa (°)	Θr (°)	Θh (°)	Ra* (μm)	
Protectosil	sin pintar	119,06 ± 7,55	60,44 ± 7,40	58,62 ± 14,08	0,86 ± 0,08	
	pintadas	ROJO	97,23	49,27	47,96	
		VERDE	106,99	56,20	50,80	
		NEGRO	106,73	56,36	50,37	
	limpias	ROJO	114,61	47,42	67,19	1,50 ± 0,74
		VERDE	116,91	49,37	67,54	1,43 ± 0,58
		NEGRO	109,81	55,47	54,34	1,21 ± 0,14
	Ormosil	sin pintar	120,6 ± 2,63	64,28 ± 2,88	56,33 ± 0,65	0,96 ± 0,17
pintadas		ROJO	87,24	52,85	34,39	
		VERDE	92,44	53,39	39,05	
		NEGRO	90,73	48,84	41,89	
limpias		ROJO	104,30	42,73	61,57	1,91 ± 0,75
		VERDE	98,71	44,9	53,81	1,59 ± 0,27
		NEGRO	96,56	52,15	44,41	1,62 ± 0,56

La del ladrillo a 40°C, 49,30 mJ/m², es algo superior a la determinada por Rubio, J. *et al.* (35) en un ladrillo cara vista, 39,65 mJ/m² (40°C). Con el aumento de la temperatura, apenas desciende, fenómeno que se produce cuando un recubrimiento, en este caso el hidrofugante con el que el substrato ha sido impregnado en fábrica (metilsiliconato de potasio), forma una película multicapa gruesa (36). La aplicación de los dos *antigraffiti* provoca la disminución de la energía de interacción, al recubrir los centros activos del material, en mayor medida cuanto mayor es la cantidad de producto aplicado (más concentrado) (con el 5% de tratamiento no toda la superficie está cubierta), siendo de los dos tratamientos, el Ormosil, el que provoca descensos superiores a los del Protectosil.

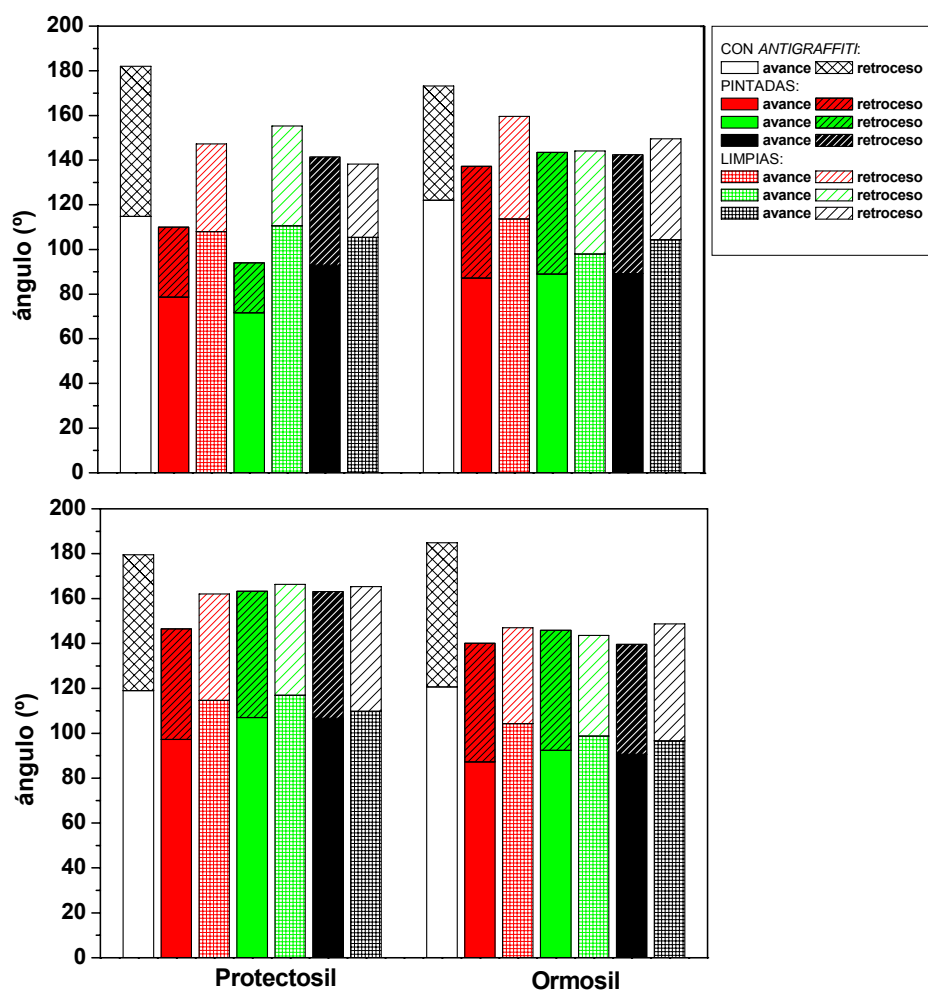


Figura 4.6.21.- Representación de los ángulos de avance (barras sin rayado) y retroceso (barras con rayado diagonal), determinados en probetas de ladrillo impregnadas con Protectosil (izquierda) y Ormosil (derecha), recubiertas de pintura (barras con color de relleno, rojo, verde y negro), y tras la limpieza de los esmaltes (barras con rayado horizontal y vertical)

4.6.6.2. Determinación de las constantes de acidez y basicidad

En la Figura 4.6.24. se representan los volúmenes de retención de distintas moléculas con propiedades ácido-base sobre las partículas de ladrillo, antes y después de ser impregnadas con los dos *antigraffiti*, y su relación con los de los n-alcanos, a 50°C.

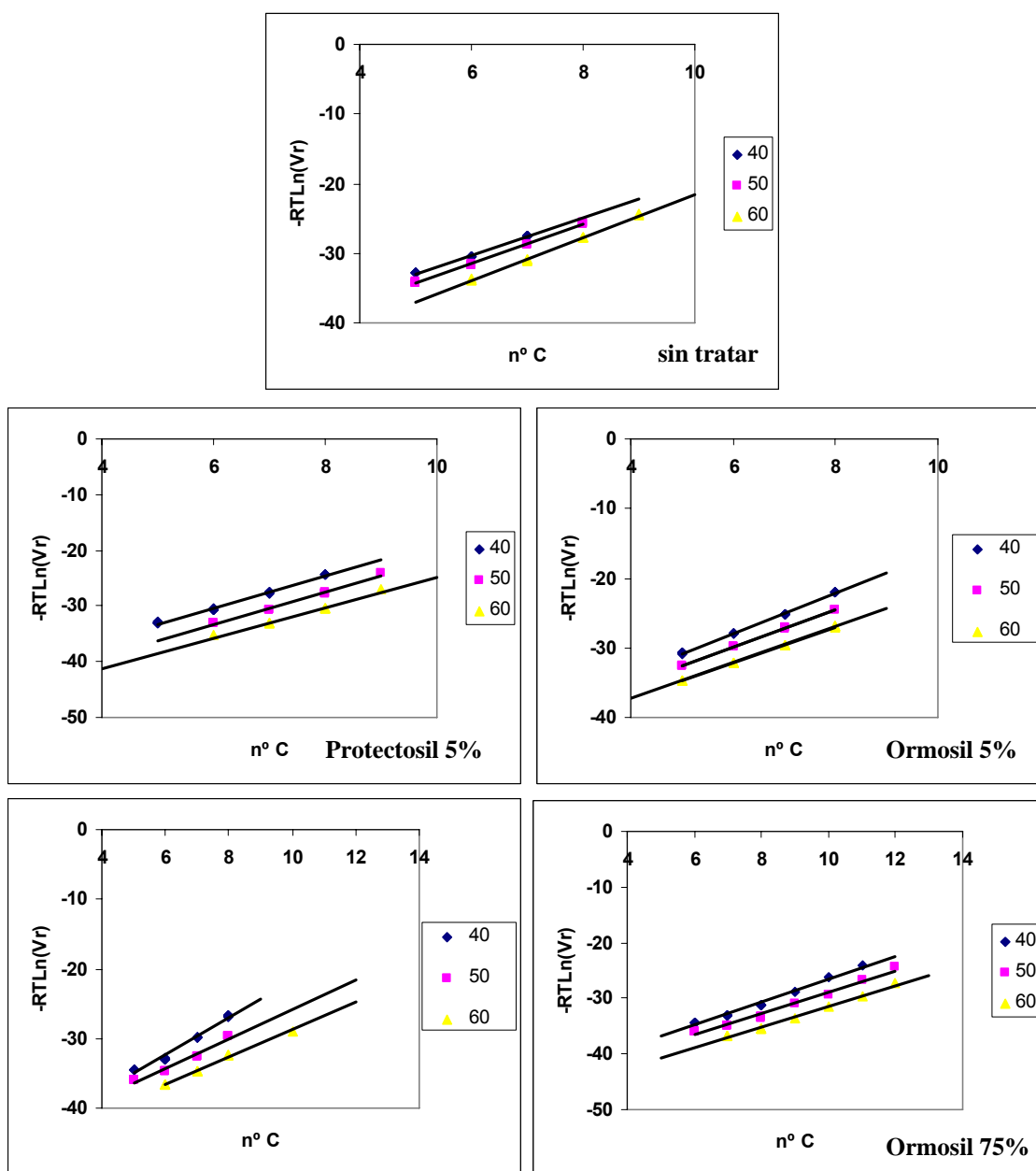


Figura 4.6.22.-Representación de los volúmenes de retención de *n*-alcanos, a 40, 50 y 60°C, en la superficie de las partículas de ladrillo, sin impregnar e impregnadas con Protectosil y Ormosil diluidos al 5 y 75%

La menor distancia de los vapores específicos ácidos (benceno y cloroformo) a la recta de referencia, que representa la energía libre de interacción específica, señala la naturaleza ácida del material de construcción (la interacción aumenta en el siguiente orden: BZ<CL<DE<AE<THF<AC). La impregnación de la muestras con los *antigraffiti* diluidos no afecta al orden de interacción de las moléculas sonda, a diferencia de los productos concentrados, que disminuyen las distancias de interacción de todas ellas,

excepto las del benceno que se ven incrementadas, aumentando por tanto la basicidad superficial del material. Sin embargo, como se ha indicado previamente (apartado 4.2.7.2.), estos órdenes de interacción no tienen en cuenta las fuerzas relativas de los vapores ácidos y básicos, por lo que se calculan las constantes de acidez, K_a , y basicidad, K_b (37) (Tabla IV.6.16.).

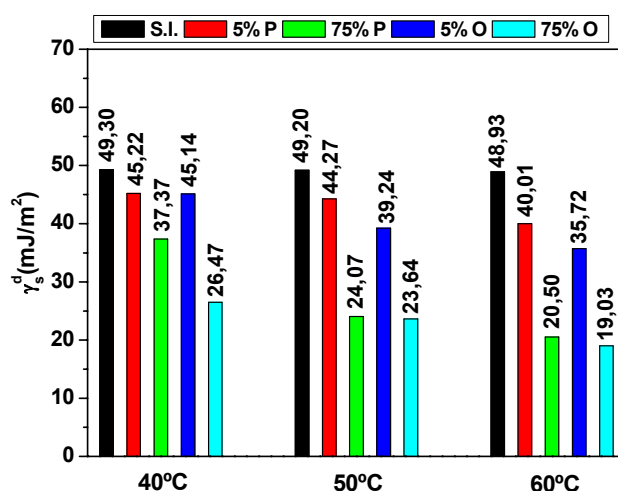


Figura 4.6.23.- Energía dispersiva del ladrillo sin impregnar e impregnado con dos antigraffiti concentrados al 5 y 75%, a 40, 50 y 60°C

Según los resultados de los parámetros ácido y básico recogidos en la Tabla IV.6.16., el ladrillo sin recubrir es más ácido que básico, coincidiendo la relación K_b/K_a con la determinada por Rubio, J. *et al.* (35) en otro ladrillo ($K_b/K_a = 0,68$). La aplicación de los tratamientos *antigraffiti* en pequeña concentración no modifica significativamente el valor de ambas constantes. Sin embargo cuando es mayor la cantidad de producto aplicado, el Protectosil y el Ormosil incrementan la basicidad superficial.

Tabla IV.6.16.- Constantes de interacción ácida y básica del ladrillo sin impregnar e impregnado con los dos antigraffiti en distintas concentraciones

	K_a	K_b	K_b/K_a
Sin tratar	1,59	0,96	0,60
5% PA	1,61	0,73	0,45
75% PA	1,41	1,46	1,04
5% OR	1,90	0,98	0,52
75% OR	1,29	1,55	1,20

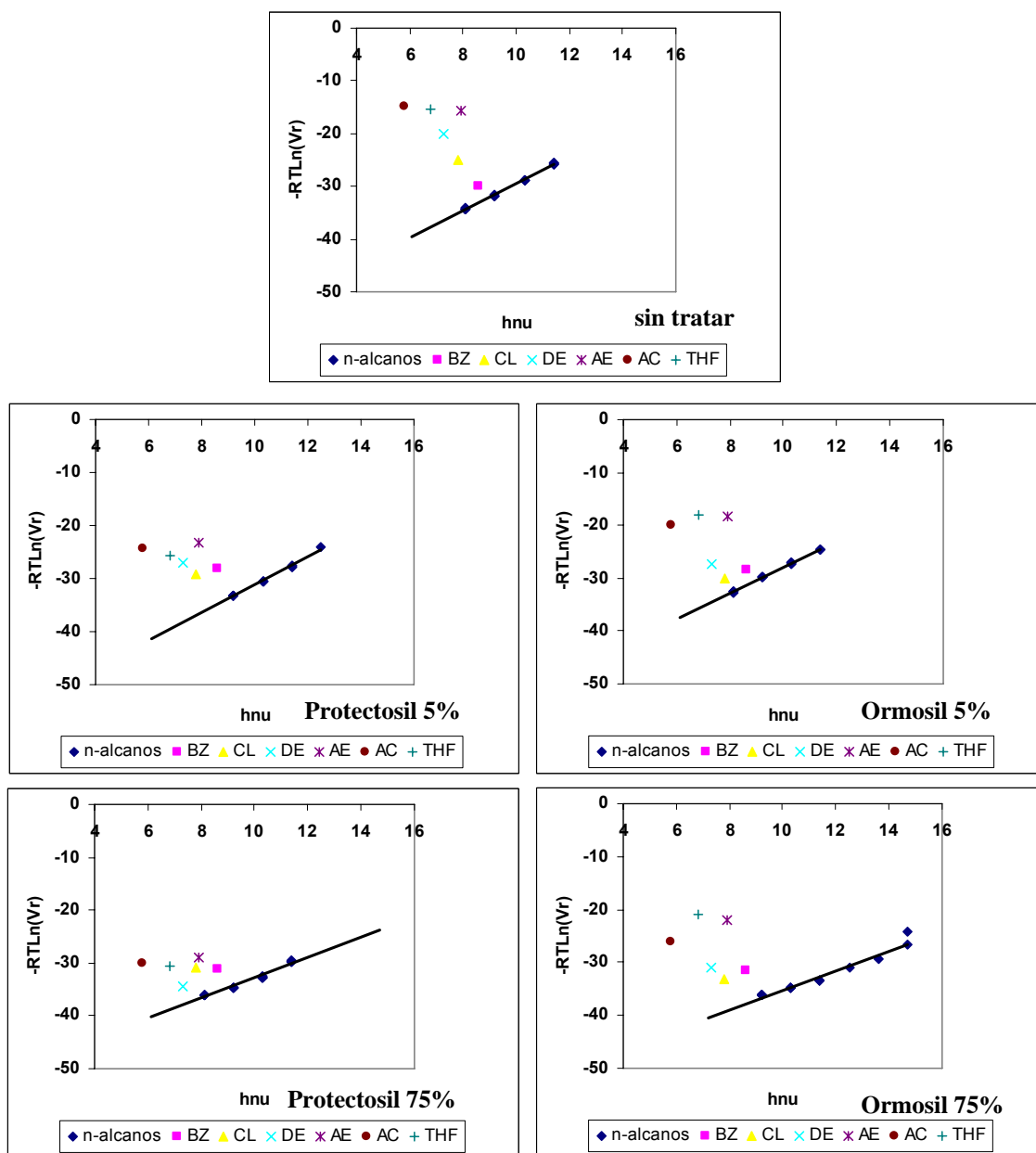


Figura 4.6.24.-Representación de los volúmenes de retención de diferentes moléculas sonda apolares, ácidas, básicas y anfóteras a 50°C. De arriba a abajo y de izquierda a derecha, en el ladrillo sin impregnar, e impregnado con Protectosil y Ormosil, al 5% y 75%

4.6.7. Estudio del comportamiento del sustrato frente a agentes agresivos

4.6.7.1. Ensayo de hielo-deshielo

Una de las principales causas del deterioro de ladrillos, además de la migración de sales solubles de diferentes orígenes (materiales de construcción adyacentes,

polución externa y procesos microbiológicos), es la congelación del agua embebida en su red porosa, que causa daños mecánicos importantes **(14)**, resultado fundamentalmente de las presiones capilares desarrolladas en la interfase agua-hielo en la interconexión entre poros grandes, donde se alcanza el punto de congelación, y capilares finos, donde el agua no se congela **(38)**. El flujo de agua empujado por el frente de hielo puede inducir presiones hidráulicas y el desarrollo de tensiones secundarias **(39)**.

En la mayor parte de los casos, los materiales se encuentran parcialmente saturados. En estas condiciones la presencia de agua atrapada en los poros de mayor diámetro protege al material del daño provocado por el hielo, permitiendo un descenso de la presión en el hielo y la dispersión de tensiones por la compresión del aire. En definitiva, diferentes mecanismos (presiones capilares en la interfase hielo-agua, presiones hidráulicas desarrolladas por el flujo de agua delante de un frente de hielo y presiones osmóticas) se desarrollan en un medio poroso, siendo la distribución del agua, controlada por la forma y tamaño de los poros, la que induce los diferentes grados de deterioro.

Diferentes estudios sobre ladrillos señalan la importancia de la porosidad total y el tamaño de los poros en su durabilidad **(14,40,41)**. Ambos factores dependen de la composición de las materias primas y del método de fabricación de los mismos. Bajare, D. y Svinka, V. **(14)** llegan a la conclusión de que son ladrillos poco resistentes al hielo/deshielo aquellos que tienen poros entre 0,04 y 1 μm . La mayoritaria presencia de poros en este intervalo caracteriza una resistencia deficiente a las heladas. Por contra los que poseen una gran parte de poros de tamaño superior a las 2 μm , son durables. Además el mayor grado de vitrificación del ladrillo, mejora la resistencia frente a las fuerzas generadas por la congelación del agua **(3)**.

4.6.7.1.1. Evaluación visual

Probetas de ladrillo (con una de sus caras vista) antes y después de ser impregnadas con los tratamientos protectores (inmersión durante 1 minuto), fueron sometidas a 30 ciclos hielo-deshielo, a fin de comprobar cómo la diferencia en el grado

de saturación de la muestras, inducida por los tratamientos protectores, puede afectar a la durabilidad del material. Los resultados del ensayo revelan que el sustrato resiste bien los 30 ciclos (Figura 4.6.25.), a pesar de su elevada porosidad inferior a $1\ \mu\text{m}$, coincidiendo con lo observado por Cultrone, G. *et al.* (15), tras someter un ladrillo más poroso (37,16% porosidad accesible al agua) y con una distribución unimodal, en torno a $1\ \mu\text{m}$, al mismo ensayo.

En cambio, el ladrillo impregnado con Protectosil experimenta evidentes signos de deterioro, manifestados por la pérdida de material en sus caras, anterior (vista) y posterior (Figura 4.6.25.), que no se pueden relacionar con un cambio en el grado de saturación del material (antes de iniciarse los ciclos de hielo-deshielo, el coeficiente de saturación de la muestra sin impregnar es del $13,50 \pm 0,31\%$ y el de la tratada con Protectosil del $13,54 \pm 0,01\%$). Se plantean dos posibilidades para explicar tal comportamiento, por una parte, que el polímero genere tensiones (transición entre el estado viscoelástico y vítreo), o por otra, que obstaculice la salida del agua contenida en los poros hacia el exterior.

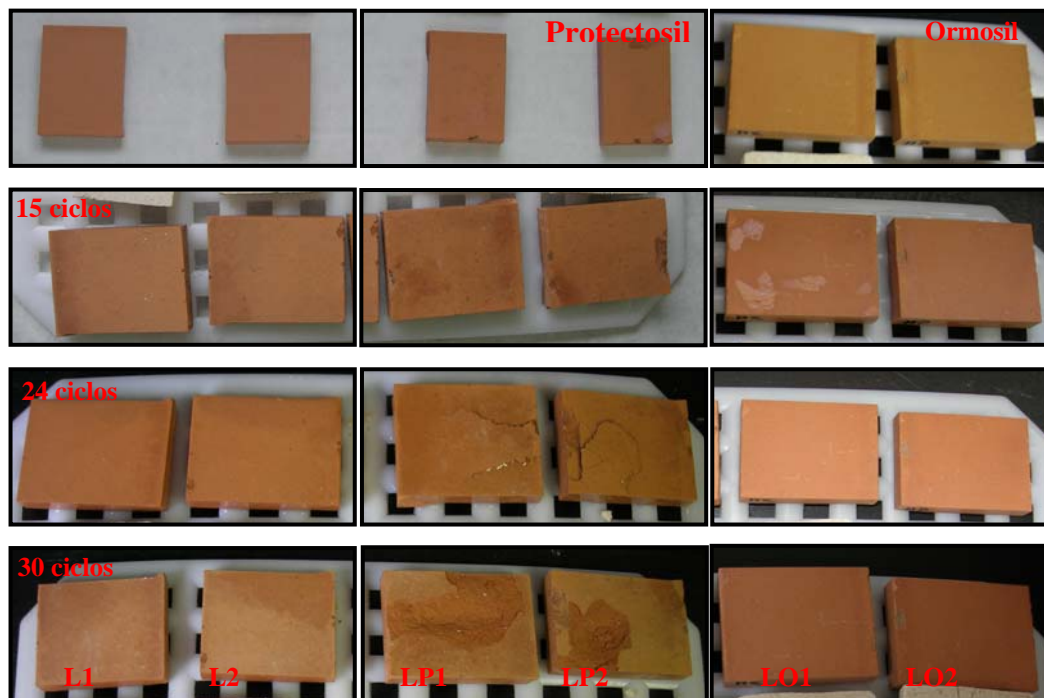


Figura 4.6.25.- Fotografías de las probetas de ladrillo sin tratar, L1 y L2 (1ª y 2ª columna), tratadas con Protectosil, LP1 y LP2 (3ª y 4ª columna) y con Ormosil, LO1 y LO2 (5ª y 6ª columna) antes de iniciarse los ciclos de hielo-deshielo (1ª fila), a los 15 ciclos (2ª fila), a los 24 (3ª fila) y a los 30 (fin del ensayo) (4ª fila)

En el primero de los casos, la determinación del coeficiente de expansión térmica, a través de medidas termomecánicas, permitiría examinar la compatibilidad físico-química entre el litotipo y el tratamiento de conservación (42), y es que cuando un polímero a la temperatura de servicio, está por encima de la temperatura de transición vítrea, el estado viscoelástico en el que se encuentra, favorece la adhesión del polímero a la piedra, y reduce la posibilidad de fractura. Por ejemplo, como señalan Vicini, S. *et al.* (43), la principal limitación de Paraloid B72, un consolidante acrílico ampliamente utilizado en el campo de la conservación de bienes del Patrimonio (44-47) es su T_g de 41°C, el que hace que a temperatura ambiente se encuentra en un estado vítreo, y por tanto sea rígido y frágil.

La segunda posibilidad ha sido estudiada, observándose que ciertamente el Protectosil obstaculiza la pérdida de agua del material (Figura 4.6.26.). Así, tras dejar secar las muestras durante 24 horas (intervalo de duración de un ciclo hielo-deshielo) a temperatura ambiente, las no impregnadas liberan un 67,39% del agua absorbida (48 horas de inmersión a presión atmosférica), frente al 39,71% de las tratadas con Protectosil (a simple vista se observa un mayor oscurecimiento de las superficies impregnadas (más mojadas), a medida que progresa el ensayo). Por tanto la severidad de los ciclos vendrá condicionada, a igualdad de condiciones de ensayo (intensidad, tasa y duración de la congelación), por el mayor contenido de agua intersticial del material impregnado.

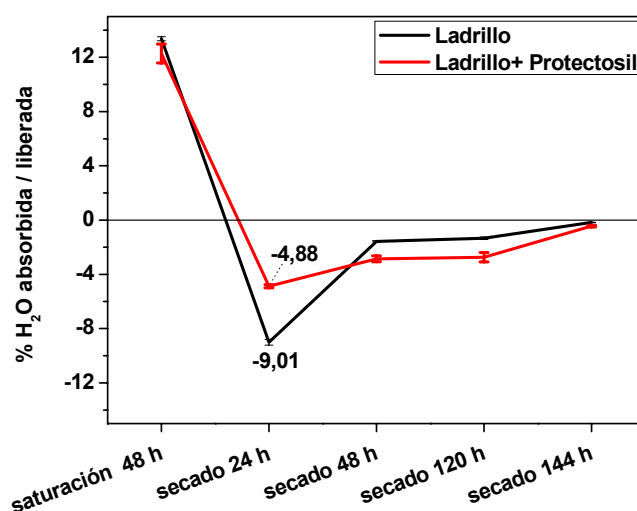


Figura 4.6.26.-Porcentaje de agua absorbida (48 h de inmersión a presión atmosférica) y liberada(a distintos tiempos de secado a temperatura ambiente) por muestras de ladrillo sin impregnar e impregnadas con Protectosil

Las probetas tratadas con Ormosil permanecen inalteradas (Figura 4.6.25.) siendo su coeficiente de saturación mínimo ($0,37 \pm 0,06\%$).

4.6.7.1.2. Variación de masa

Las determinaciones gravimétricas de las probetas de ladrillo, inciden en lo señalado previamente: el diferente comportamiento resistente de las impregnadas con Protectosil y las no tratadas, pese a su similar grado de saturación. Las pendientes de las rectas L1, L2 (ladrillo), LP1 y LP2 (ladrillo impregnado con Protectosil) de la Figura 4.6.27., en las primeras 48 horas de inmersión previas al comienzo de los ciclos hielo-deshielo son similares, siendo las obtenidas en las muestras impregnadas con Protectosil ligeramente superiores a las de las no tratadas. A medida que progresa el ensayo, la cantidad de agua absorbida por los substratos aumenta lentamente, en las no tratadas más levemente que en las impregnadas con Protectosil.

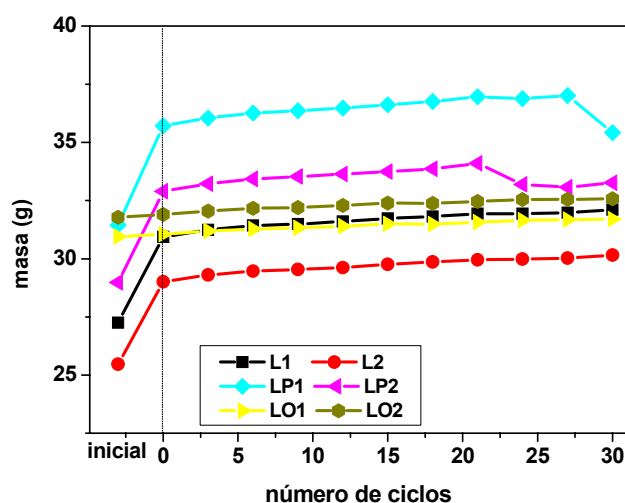


Figura 4.6.27.- Masa de las probetas de ladrillo sin impregnar (L1 y L2) e impregnadas con los dos antigraffiti, Protectosil (LP1 y LP2) y Ormosil (LO1 y LO2) tras completarse los sucesivos ciclos de hielo-deshielo. Inicial = peso de las muestras sin saturar

Las primeras fisuras que aparecen en el ladrillo recubierto con Protectosil, se inician en mellas de la cara vista (Figura 4.6.25.), si bien también suceden en las caras posteriores, provocando cambios de masa a partir de los 24 ciclos.

Las probetas tratadas con Ormosil, caracterizadas por su bajo coeficiente de saturación, absorben agua más lentamente que las no impregnadas a medida que progresa el ensayo (LO1 y LO2) (Figura 4.6.27.).

4.6.7.1.3. Ensayo de absorción de la gota

La hidro-repelencia de las superficies de ladrillo impregnadas con Ormosil permanece inalterada, no así la de las tratadas con Protectosil (Tabla IV.6.17.). En estas últimas, la pérdida parcial de material deja al descubierto áreas más porosas del interior de las probetas (Figura 4.6.25.) donde la absorción de agua es máxima (Tabla IV.6.17.).

Tabla IV.6.17.- Porcentajes de agua repelida y absorbida por las superficies vistas del ladrillo impregnadas con los dos antigraffiti (Protectosil = Ladrillo - P y Ormosil = Ladrillo -O), antes y después de ser sometida a 30 ciclos hielo-deshielo

		% H ₂ O absorbida	% H ₂ O repelida
Ladrillo - P	inicial	0	100
	Tras 30 ciclos hielo-deshielo	100 (área descamada) /0 (área de la superficie intacta)	0/ 100
Ladrillo - O	inicial	0	100
	Tras 30 ciclos hielo-deshielo	0	100

4.6.7.2. Exposición a SO₂

4.6.7.2.1. DRIFT

Muestras del ladrillo en polvo, impregnadas y sin impregnar con los tratamientos protectores, han sido expuestas durante 20 horas a 0,8 ppm de SO₂ y una humedad relativa del 95%. El dióxido de azufre, que es muy reactivo y corrosivo, forma ácido sulfúrico en presencia de agua y agentes oxidantes, ataca a los silicatos de alta temperatura con elevado contenido en Ca, como la gehlenita y los feldespatos cálcicos, y a la calcita, provocando la formación de yeso (48), una de las principales causas de deterioro en ladrillos (49).

A través de la adquisición de los espectros infrarrojos diferencia, antes y después de iniciarse el periodo de exposición de las muestras sin tratar e impregnadas con los *antigraffiti*, se observan cambios en la región donde se registran las vibraciones de tensión de los grupos OH (intensificación de las señales a $3545\text{-}3540\text{ cm}^{-1}$ y $3402\text{-}3412\text{ cm}^{-1}$), que podrían sugerir la generación de especies hidratadas (Figura 4.6.28.-a,b,c).

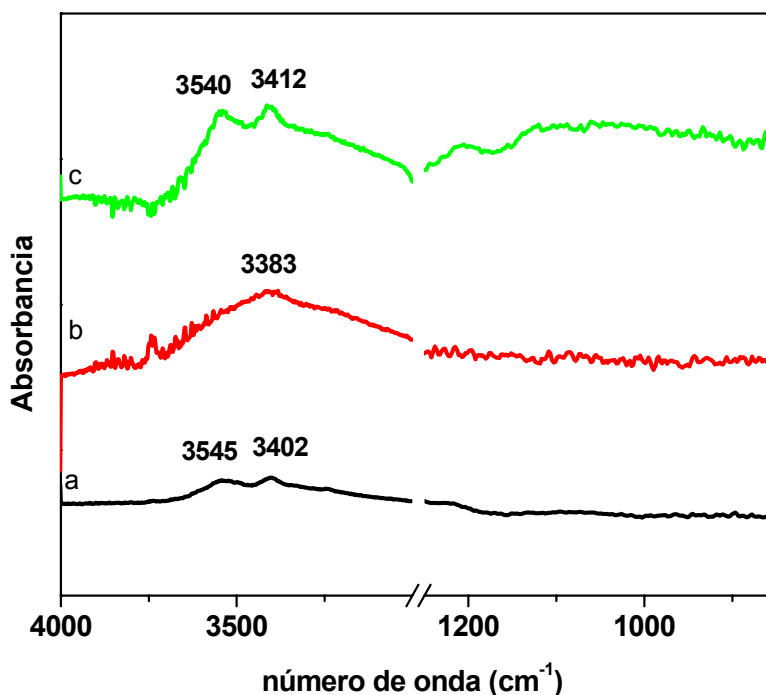


Figura 4.6.28.- Espectros diferencia de reflectancia difusa del ladrillo antes y después de permanecer expuesto a SO_2 durante 20 horas. (a) material sin impregnar, (b) impregnado con Protectosil y (c) impregnado con Ormosil

4.6.7.2.2. SEM/EDX

Para completar el estudio de alteración del ladrillo en atmósfera de SO_2 , las muestras de ladrillo en polvo fueron estudiadas a través de microscopía electrónica de barrido, con el fin de determinar claramente la formación o no, de nuevas especies minerales (productos de alteración).

En el material no expuesto y sin tratar el contenido medio de S determinado (expresado como porcentaje de SO_3) es muy bajo ($0,41 \pm 0,34\%$), mientras que tras su exposición el máximo contenido analizado asciende al $25,70 \pm 10,36\%$ (Figure 4.6.29.). En la muestra tratada con Protectosil el porcentaje del elemento alcanza valores

máximos ($50,40 \pm 4,13\%$, expresado como porcentaje de SO_3) (Figura 4.6.30.) y en la impregnada con Ormosil se concentra en especies minerales con morfología prismática (Figura 4.6.31.) característica del yeso (**50**) ($22,05 \pm 10,47\%$). Es posible por tanto a partir de los microanálisis EDX y las imágenes SEM indicar que los tres tipos de muestras se degradan, indicando la incapacidad de los dos *antigraffiti* para frenar el proceso de deterioro en este material.

Como sucediera en el mortero de cemento (sin tratar y tratado con Protectosil), el producto de la reacción del SO_2 con el ladrillo es yeso en forma de *bulk*, en los tres casos (sin impregnar e impregnado con los dos *antigraffiti*), cuya señal es inactiva en DRIFT, a diferencia del que se forma en la interfase superficie-gas que es activo debido a su menor simetría (**51**).

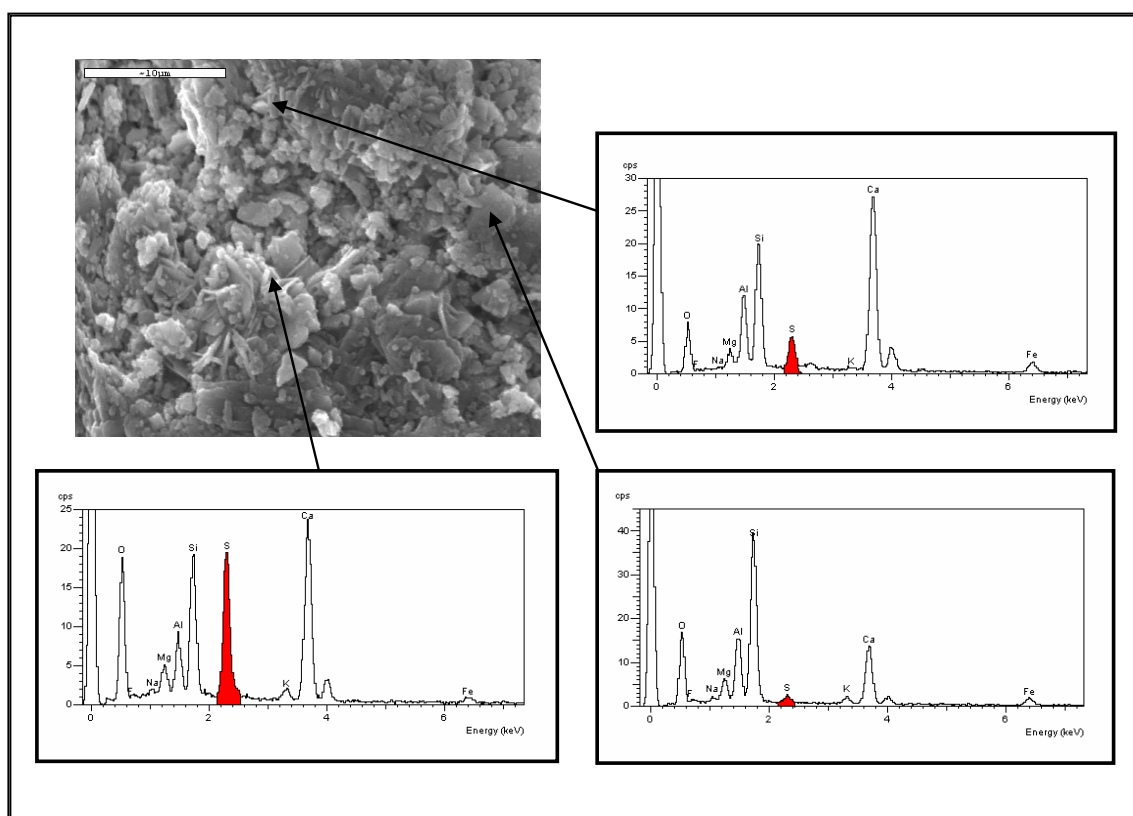


Figura 4.6.29.- Imagen SEM y micro análisis EDX del ladrillo tras la exposición a SO_2

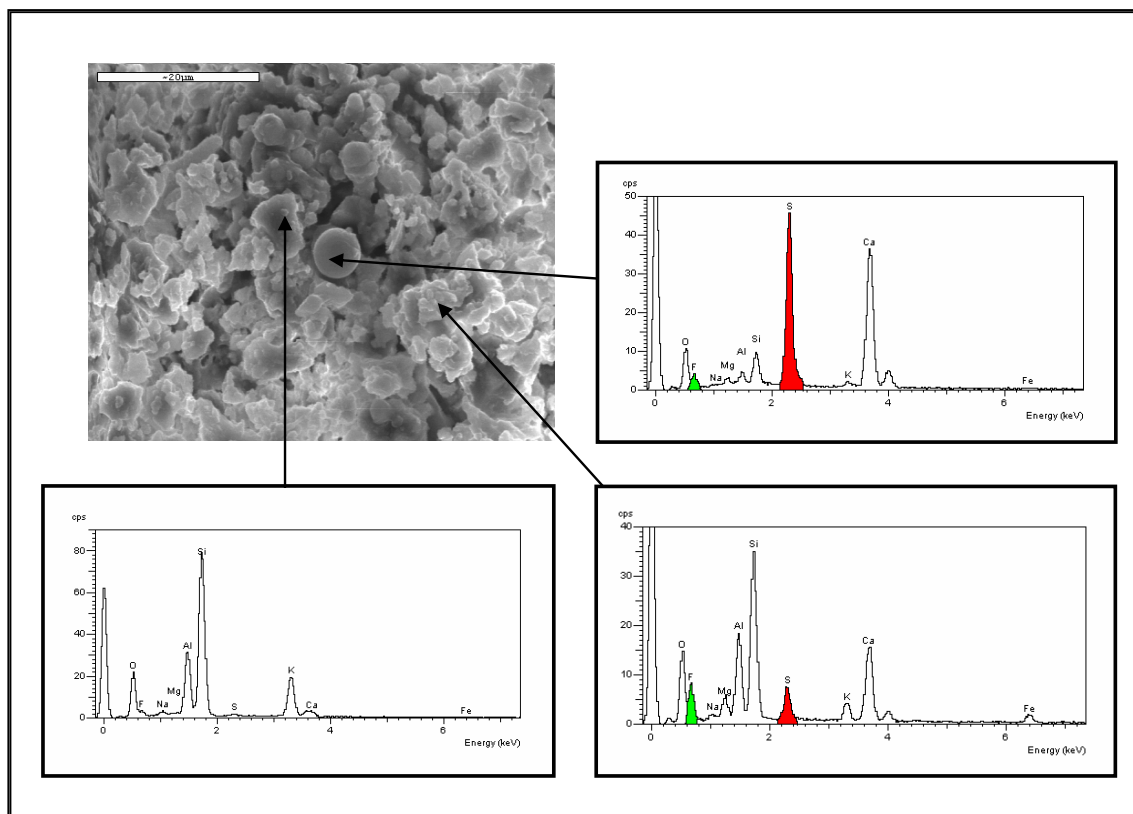


Figura 4.6.30.- Imagen SEM y microanálisis EDX del ladrillo impregnado con Protectosil tras la exposición a SO_2

Cabe destacar el bajo contenido en F procedente del *antigraffiti* determinado en los análisis (en el límite de detección).

4.6.7.3. Exposición UV

4.6.7.3.1. ATR

La presencia del Protectosil recubriendo la superficie del ladrillo enmascara la señal del sustrato en el espectro infrarrojo (Figura 4.6.32.-1b), lo que confirma la distribución superficial del polímero, determinada a través de mapas EDX de flúor y espectros micro-Raman. Tras el periodo de exposición a radiación UV, el tratamiento sigue permaneciendo en superficie (Figura 4.6.32.-1c). El cambio de intensidad relativa de dos de sus señales, a 1139 y 1117 cm^{-1} (Si-O-Si), en el espectro de la superficie expuesta (Figura 4.6.32.-1c), no representa ninguna modificación estructural del

tratamiento, ya que este fenómeno no ha sido observado en la caracterización espectroscópica previa *del antigraffiti* sometido a radiación UV (apartado 4.1.6.1) (pequeñas modificaciones atribuidas a la técnica).

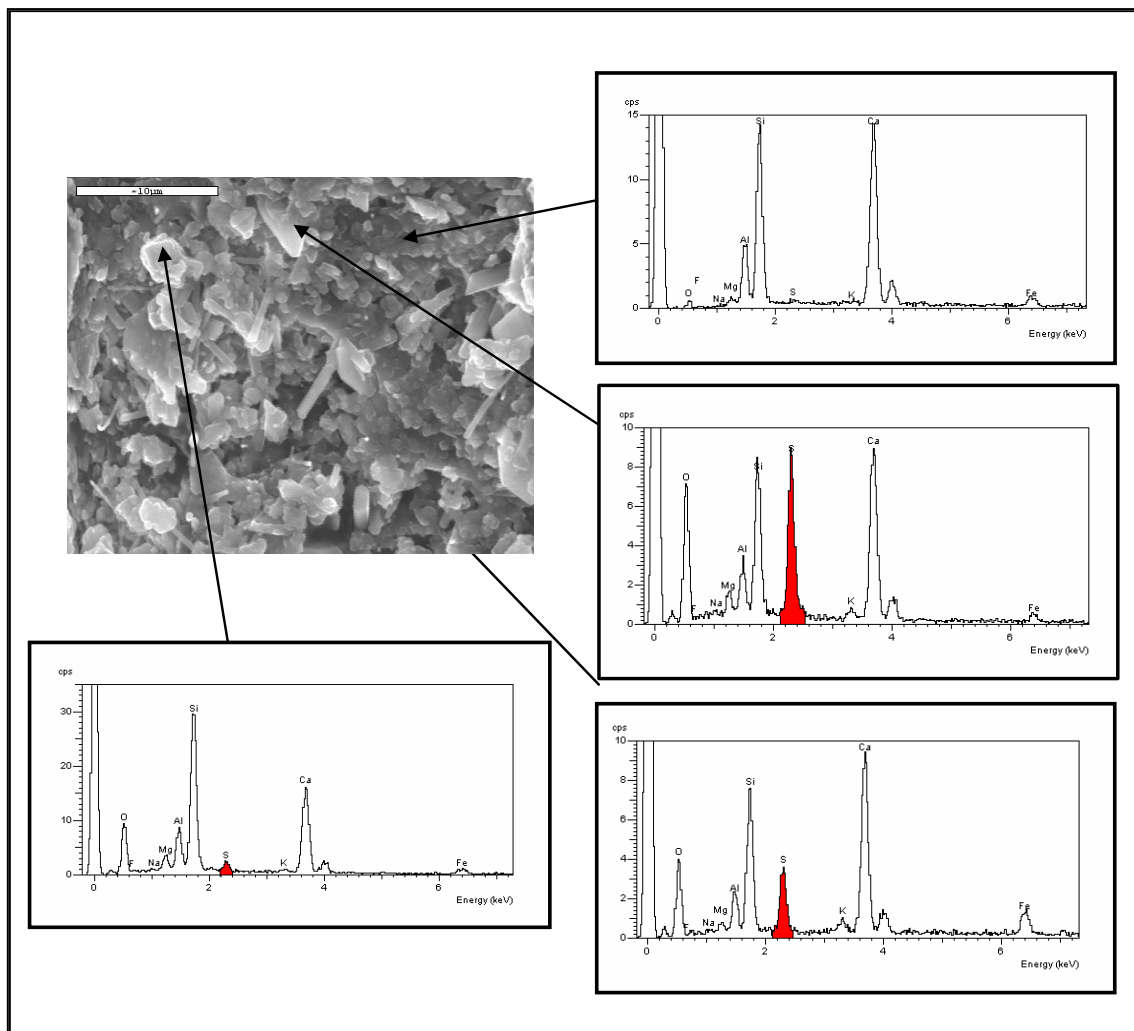


Figura 4.6.31.- Imagen SEM y microanálisis EDX del ladrillo impregnado con Ormosil tras la exposición a SO_2

El espectro de la superficie impregnada con Ormosil, antes de ser sometido el material al ensayo de deterioro acelerado (Figura 4.6.32.-2b), es idéntico al del substrato sin impregnar. El tratamiento permanece en superficie, pese a no ser detectado (se encuentra en menor concentración que el Protectosil), como confirman más adelante los resultados de las determinaciones de los parámetros cromáticos (apartado 4.6.7.3.2.).

La exposición UV no modifica el espectro de la superficie del ladrillo no impregnado con los *antigraffiti* pero si hidrofugada en fábrica (Figura 4.6.32.-3a,b).

4.6.7.3.2. Coordenadas cromáticas

Ninguna de las superficies tratadas experimenta importantes modificaciones cromáticas con el envejecimiento acelerado, a diferencia de las desprotegidas (Figura 4.6.33.), en las que se registra un descenso de luminosidad acusado ($\Delta L = -4,11$) (Tabla IV.6.18.), al tiempo que el valor de las coordenadas cromáticas a^* (eje rojo) y b^* (eje amarillo) aumenta.

La posible alteración del hidrofugante de fábrica (metilsiliconato de potasio), podría ser la razón de tales cambios, de hecho es uno de los motivos por los que actualmente se prescinde de los siliconatos en la hidrofugación de fachadas (52). Sin embargo este fenómeno lleva asociada la formación secundaria de carbonato alcalino, manchas blanquecinas que iluminarían la superficie del material (52) en lugar de oscurecerla. Además, en el resto de los materiales de construcción no impregnados, también se ha determinado un descenso de la luminosidad de las superficies tras el periodo de exposición en cámara.

El buen comportamiento de los dos *antigraffiti* frente a la radiación UV y a la pulverización de agua, contrasta con el de otros encontrados en la bibliografía (34), que impregnados también sobre un ladrillo (porosidad = 34,73%), inducen importantes cambios de color ($\Delta E^* > 10$), tras condiciones de exposición menos agresivas (ciclos de 4 horas con irradiación a 60°C, con lámparas UVB 313 nm y 4 horas sin irradiación y humedad a 50°C), que no se pueden relacionar con el propio sustrato, ya que a diferencia del de este estudio, no experimentó variación cromática alguna.

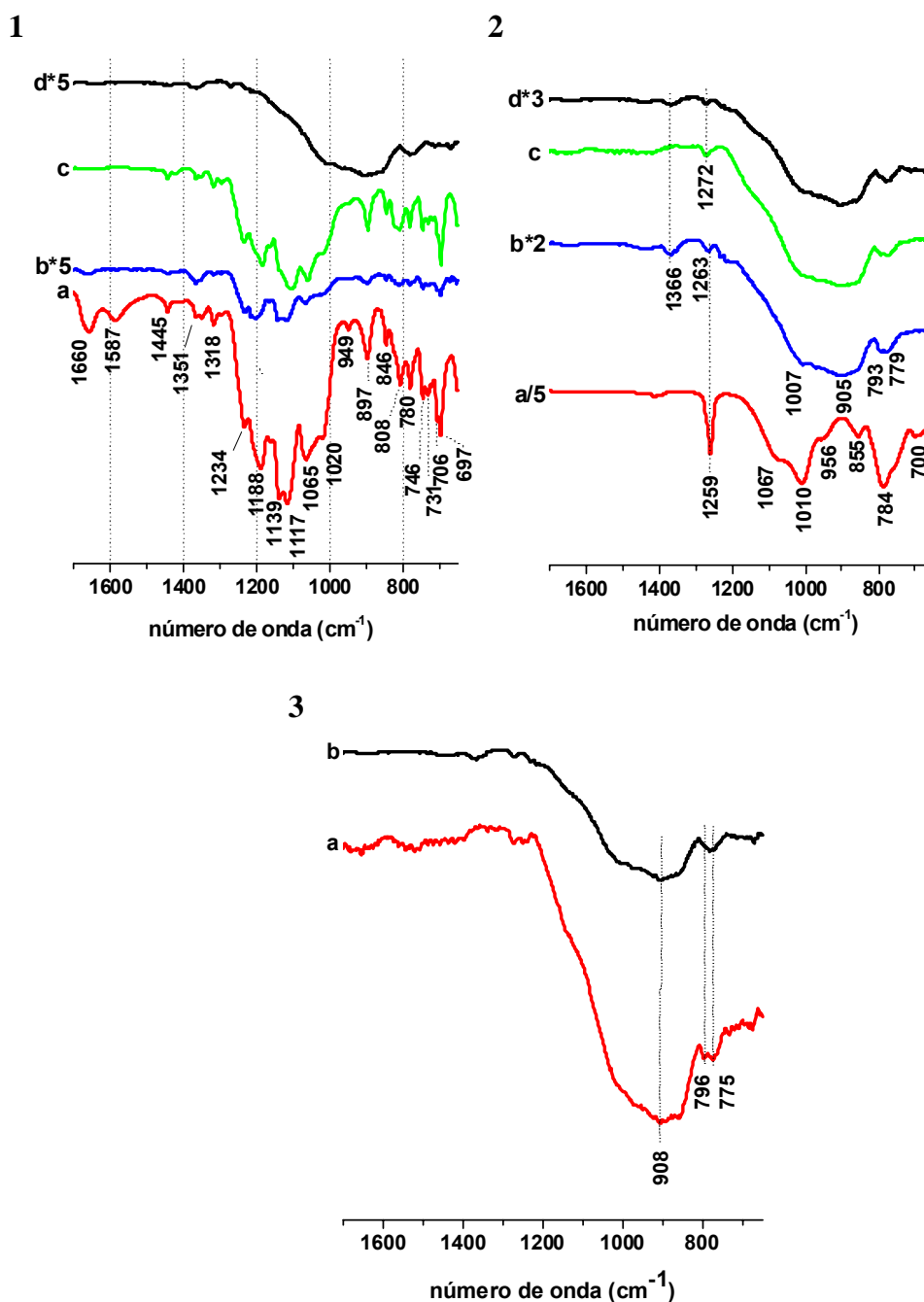


Figura 4.6.32.- Espectros ATR., 1. a: Protectosil, b*5: ladrillo impregnado con Protectosil (intensidad multiplicada por 5), c: ladrillo impregnado con Protectosil tras la exposición a radiación UV, d*5: ladrillo sin impregnar (intensidad multiplicada por 5); 2. a/5: Ormosil (intensidad dividida entre 5), b*2: ladrillo impregnado con Ormosil (intensidad multiplicada por 2), c: ladrillo impregnado con Ormosil tras la exposición a radiación UV, d*3: ladrillo sin impregnar (intensidad multiplicada por 3) 3. a: ladrillo sin impregnar tras la exposición a radiación UV, b: ladrillo sin impregnar

Tabla IV.6.18.- Parámetros cromáticos de las superficies del ladrillo sin impregnar, e impregnado con los dos tratamientos, Protectosil (Ladrillo – P) y Ormosil (Ladrillo – O), tras permanecer expuestas a radiación UV durante 2000 horas

	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	Δh	ΔIB	ΔIA	ΔE^*
Ladrillo	-4,11 $\pm 0,72$	1,11 $\pm 0,35$	0,38 $\pm 0,49$	0,90 $\pm 0,59$	-1,33 $\pm 0,11$	1,92 $\pm 0,45$	2,69 $\pm 1,04$	4,29 $\pm 0,83$
Ladrillo - P	-0,70 $\pm 1,09$	-0,45 $\pm 0,35$	-0,57 $\pm 0,47$	-0,72 $\pm 0,59$	0,16 $\pm 0,11$	1,48 $\pm 0,02$	-0,42 $\pm 1,23$	1,32 $\pm 0,25$
Ladrillo - O	0,98 $\pm 0,05$	-0,83 $\pm 0,12$	-0,76 $\pm 0,04$	-1,08 $\pm 0,09$	0,58 $\pm 0,15$	0,70 ± 0	-1,59 $\pm 0,08$	1,49 $\pm 0,12$

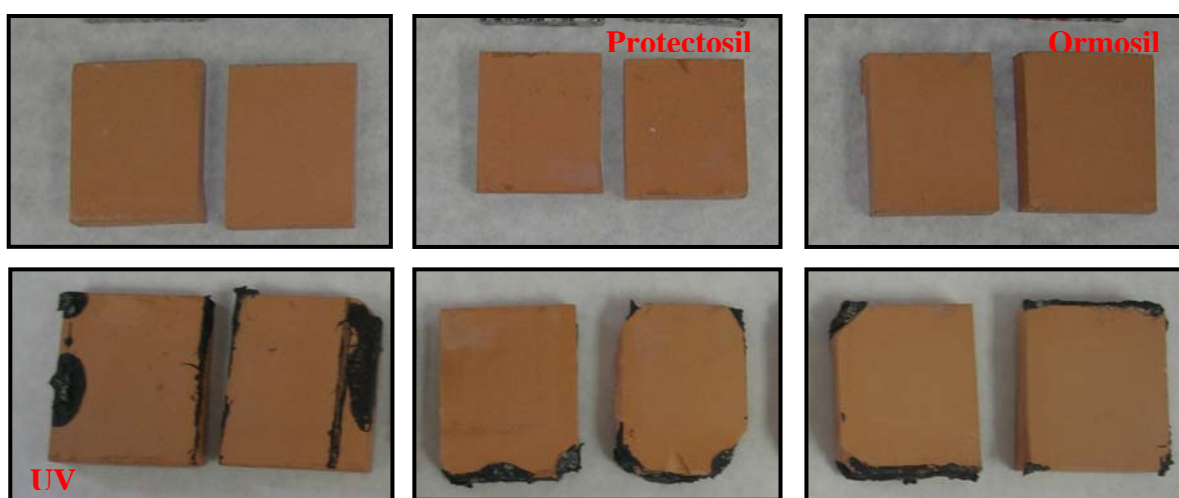


Figura 4.6.33.- Imágenes de las probetas de ladrillo sin impregnar (izquierda), impregnadas con Protectosil (centro) y con Ormosil (derecha), antes (arriba) y después (abajo) de la exposición a radiación UV. Las manchas negras son restos del pegamento con el que se adhieren las probetas a los portamuestras

BIBLIOGRAFÍA

1. López-Arce, P. y García-Guinea, J. Weathering traces in ancient bricks from historic buildings. *Building and Environment*, vol. 40, 7 (2005), pp. 929-941
2. Elert, K., Cultrone, G., Rodríguez Navarro, C. y Sebastián Pardo, E. Durability of bricks used in the conservation of historic buildings — influence of composition and microstructure. *Journal of Cultural Heritage*, vol. 4, 2 (2003), pp 91-99
3. Cardiano, P., Ioppolo, S., De Stefano, C., Pettignano, A., Sergi, S. y Piraino, P. Study and characterization of the ancient bricks of monastery of “San Filippo di Fragalà” in Frazzanò (Sicily). *Analytica Chimica Acta*, vol. 519, 2 (2004), pp 103-111
4. Hlavay, J., Jonas, K., Elek, S. y Inczedy, J. Characterization of the particle size and the cristallinity of certain minerals by IR spectrometry and other instrumental methods-II. Investigation on quartz and fedspar. *Clays and Clay minerals*, vol. 26, 2 (1978), pp139-143
5. Gadsden, J.A. *Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds*. Ed. Butterworth, Londres, 1975
6. Ostroumov, M. y Corona-Chávez, P. Mineralogical study of mordenite from the Sierra Madre del Sur, southwestern Mexico. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, vol. 20, 2 (2003), pp.133-138
7. Fort, R., Varas, M. J., Pérez-Monserrat, E., Luque, J., Álvarez de Buergo, M., y Vázquez Calvo, C. Los ladrillos del recinto amurallado de Talamanca de Jarama, Madrid: criterios para su diferenciación. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 46, 3 (2007), pp. 145-152
8. Sasse, H.S. y Snethlage R. Methods for the evaluation of stone conservation treatments. En Baer, N.S. y Snethlage, R. (ed.), *Report of Dahlem Workshop on Saving our Architectural Heritage*, Berlin 1996, p. 225
9. Croveri, P. y Chiavarini, M. Evaluations of the effectiveness of innovatives perfluoropolyurethanes polymers as consolidants for porous materials. 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venecia 19-24 junio 2000, pp.263-271
10. Tsakalof, A. Manoudis, P., Karapanagiotis, I., Chrysoulakis, I. y Panayiotou, C. Assessment of synthetic polymeric coatings for the protection and preservation of stone monuments. *Journal of Cultural Heritage*, vol. 8, 1 (2007), pp. 69-72
11. García Santos, A. y Conci Rinaudo, M. Colour variations in graffiti-proofed ceramic materials. *Materiales de Construcción*, vol. 45, 278(2005), pp. 55-68
12. Cultrone, G., Sebastián, E., Elert, K., De la Torre, M.J., Cazalla, O. y Rodríguez-Navarro, C. Influence of mineralogy and firing temperature on the porosity of bricks. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, 3 (2004), pp 547-564.
13. Houvenaghel, G. y Carmeliet, J. Dynamic contact angles, wettability and capillary suction of hydrophobic porous materials. *Hydrophobe III. 3rd International Conference on Surface technology with water Repellent Agents*. Aedificatio Publishers (2001), pp. 191-200
14. Bajare, D. y Svinka, V. Restoration of the historical brick masonry. 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venecia 19-24 junio 2000, pp.3-11

15. Cultrone, G., Sebastián, E. y Ortega Huertas, M. Durability of masonry systems: A laboratory study. *Construction and Building Materials*, vol. 21, 1 (2007), pp. 40-51
16. Álvarez de Buergo Ballester, M. y Fort González, R. Basic methodology for the assessment and selection of water-repellent treatments applied on carbonatic materials. *Progress in Organic Coatings*, vol. 43, 4 (2001), pp. 258-266
17. <http://petro.uniovi.es/Docencia/mro/21DenPoros06.pdf>
18. Sharma, R.K., Saxena, V.K. y Tewari, S.K. Performance evaluation of preservative coatings on stone surface of heritage buildings having hygric state. 9th International Congress on Derioration and Conservation of Stone, Venecia 19-24 junio 2000, pp. 467-475
19. Alessandrini, G., Aglietto, M., Castelvetro, V., Ciardelli, F., Peruzzi, R. y Toniolo, L. Comparative evaluation of fluorinated and unfluorinated acrylic copolymers as water-repellent coating materials for stone. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 76, 9 (2000), pp. 962-97
20. Nwaubani, S.O. y Dumbelton, J. A practical approach to in-situ evaluation of surface-treated structures. *Construction and Building Materials*, vol. 15, 4 (2001), pp. 199-212
21. Brugnara, M., Della Volpe, C., Penati, A., Siboni, S., Poli, T. y Toniolo, L. Correct use of the contact angle in the evaluation of the protective action induced from polymer coating on the stone. *Annali di Chimica*, vol. 93 (2003), pp. 881-888
22. Cardiano, P., Sergi, S., Lazzari, M. y Piraino, P. Epoxy-silica polymers as restoration materials. *Polymer*, vol. 43 (2002), pp. 6635-6640
23. Good, R.J. Contact angles and the surface free energy of solids. En *Surface and Colloid Sciences*. Ed. R.J. Good y R.R. Stromberg. Plenum Press, New York 11, 1979, pp. 1-29
24. Jha, V.K., Kameshima Y., Okada, K. y Mackenzie, K.J.D. Ni²⁺ uptake by amorphous and crystalline Ca₂Al₂SiO₇ synthesized by solid-state reaction of kaolinite. *Separation and Purification Technology*, vol. 40, 2 (2004), pp. 209-215
25. Kirkpatrick, R.J., Kinsey, R.A., Smith, K.A., Henderson, D.M. y Oldfield, E. High resolution solid-state sodium-23, aluminum-27, and silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopic reconnaissance of alkali and plagioclase feldspars. *American Mineralogist*, vol. 70 (1985), pp. 106-123
26. Barron, P. F., Wilson, M.A., Campbell, A.S. y Frost, R.L. Detection of imogolite in soils using solid state ²⁹Si NMR. *Nature*, vol. 299, 5884 (1982), pp. 616-618
27. Kalinkina, E.V., Kalinkin, A.M., Forsling, W. y Makarov, V.N. Sorption of atmospheric carbon dioxide and structural changes of Ca and Mg silicate minerals during grinding. I. Diopside. *International Journal of Mineral Processing*, vol. 61 (2001), pp. 273-288
28. Brus, J. y Skrdlantova, M. ¹H MAS NMR study of structure of hybrid siloxane-based networks and the interaction with quartz filler. *Journal of non-crystalline solids*, vol. 281, 1-3 (2001), pp 61-71
29. Yesinowski, J. P., Eckert, H. y Rossman, G. R. Characterization of hydrous species in minerals by high-speed proton MAS-NMR. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 110 (1988), pp.1367-1375

30. Xue, X., Kawamoto, T. y Kanzaki, M. NMR evidence for a new water dissolution mechanism in depolymerized silicate melts: results for hydrous diopside composition. http://wwwsoc.nii.ac.jp/jepsjmo/cd-rom/2001cd-rom/pdf/mm/mm-006_e.pdf
31. Alba, M.D., Castro, M.A., Chain, P., Naranjo, M. y Perdigon, A.C. Structural study of synthetic mica-montmorillonite by means of 2D MAS NMR experiments. *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 32 (2005), pp. 248-254
32. Rottstegge, J., Wilhelm, M. y Spiess, H.W. Solid state NMR investigations on the role of organic admixtures on the hydration of cement pastes. *Cement and Concrete Composites*, vol. 28 (2006), pp. 417-426
33. Turov, V. V., Turova, A. A., Goncharuk, E. V. y Gun'ko, V. M. Adsorption of methane with the presence of water on oxide, polymer and carbon adsorbents studied using ^1H NMR spectroscopy at low temperatures. *Applied Surface Science*, vol. 255, 5 (2008), pp. 3310-3317
34. Di Gennaro, F., Ferrari, A., Pagella, C. y Cervellati, G. Petrographic study on effectiveness of antigraffiti protective treatment. Part 2-Stony materials of silicate composition. *Pittura e Vernici, European Coatings*, vol. 79, 6 (2003), pp. 7-14
35. Rubio, J., Sánchez, M.J., Elvira, M.R., Rubio, F. y Oteo, J.L. Caracterización superficial de distintos materiales de construcción. *Materiales de Construcción*, vol. 56, 283 (2006), pp. 37-47
36. Comard, M.-P., Calvet, R., Balard, H. y Dodds, J. A. The influence of polymer impregnation ratios on the surface properties of fumed silicas as determined by inverse gas chromatography. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 232, 2-3 (2004), pp. 269-274
37. Fagelman, K.E. y Guthrie, J.T. Preferential interactions in pigmented, polymer blends – C.I. Pigment Blue 15:4 and C.I. Pigment Red 122 – as used in a poly(carbonate)–poly(butylene terephthalate) polymer blend. *Journal of Chromatography A*, vol. 1095, 1-2 (2005), pp. 145-155
38. Everett, D.H. The thermodynamics of frost damage to porous solids. *Transactions of the Faraday Society, Royal Society of Chemistry*, vol. 57 (1961), pp. 1541-1551
39. Fagerlund, G., 1979. Studies of the destruction mechanism at freezing of porous materials. En Aguirre-Puente, J. (ed.), 6th International Congress on Problems Raised by Freezing. Fundamental and Applied Research, Le Havre 1975, pp. 73–79
40. Robinson G.C. The relationship between pore structure and durability of bricks. *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 63, 2 (1984), pp. 295-300
41. Ricciakdelli F.G. y Minichelli, D. Problems in the determination of frost resistance of bricks. *Fourth Euro-Ceramics, Brick and Rolling Tiles*, vol. 12, 1995. Ed. Braga, F., Cavallini, S. y Di Cesare, G.F.
42. Moropoulou, A., Koulombi, N., Bakolas, A. y Haralampopoulos, G. Performance evaluation of conservation interventions to porous stone facades of historic buildings in heavily polluted urban centres. *Pittura e Vernici, European Coatings*, vol. 77, 12-13 (2001), pp. 19-28
43. Vicini, S., Princi, E., Pedemonte, E., Lazzari, M. y Chiantore, O. In situ polymerization of unfluorinated and fluorinated acrylic copolymers for the conservation of stone. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 91, 5 (2004), pp. 3202-3213

44. Lazzari, M. y Chiantore, O. Thermal-ageing of paraloid acrylic protective polymers. *Polymer*, vol. 41, 17 (2000), pp. 6447-6455
45. Rizzarelli, P., La Rosa, C. y Torrisi, A. Testing a fluorinated compound as a protective material for calcarenite. *Journal of Cultural Heritage*, vol. 2, 1 (2001) pp.55-62
46. Borgia, G.C., Bortolotti, V., Camaiti, M., Cerri, F., Fantazzini, P. y Piacenti, F. Performance evolution of hydrophobic treatments for stone conservation investigated by MRI Magnetic Resonance Imaging, vol. 19, 3-4 (2001), pp. 513-516
47. Bracci, S. y Melo, M.J. Correlating natural ageing and Xenon irradiation of Paraloid® B72 applied on stone. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 80, 3 (2003), pp. 533-541
48. Cultrone, G., De La Torre, M.J., Sebastián, E.M., Cazalla, O. y Rodríguez-Navarro, C. Behavior of brick samples in aggressive environments. *Water, Air and Soil Pollution*, vol. 119, 1-4 (2000), pp. 191-207
49. Sanchez de Rojas, M.I., Azorin, V., Frias, M., Rivera, J., Garcia, N. y Martin-Estarlich A. Weathering, cleaning and conservation of the brick facade on the “Niño Jesus” Hospital in Madrid. Air pollution and cultural heritage: proceedings of the international workshop, Sevilla 1-3 diciembre 2003, pp. 233 – 238. Ed. Saiz-Jimenez, C. Taylor & Francis group, cop, Londres. 2004
50. Malaga-Starzec, K., Panas, I., Lindqvist, J.E. y Lindqvist, O. Efflorescence on thin sections of calcareous stones. *Journal of Cultural Heritage*, vol. 4, 4 (2003), pp. 313-31
51. Elfving, P., Panas, I. y Lindqvist, O. Model study of the first steps in the deterioration of calcareous stone II. Sulphate formation on calcite. *Applied Surface Science*, vol. 78, 1 (1994), pp. 83-92
52. Wacker Silicones. http://www.wacker.com/cms/media/publications/downloads/6187_ES.pdf

5. CONCLUSIONES

CONCLUSIONS

Esta tesis presenta el estudio sistemático de la modificación de las propiedades físicas de cinco materiales de construcción (mortero de cemento, mortero de cal, caliza, granito y ladrillo) inducidas por dos *antigraffiti* (Protectosil y Ormosil), además de evaluar la durabilidad de los mismos, analizar las interacciones que se establecen entre sustratos y polímeros (profundidad de penetración, formación de enlace químico y modificación de centros activos) y caracterizar la estructura y la eficacia protectora de los tratamientos.

La principal novedad que aporta este trabajo de investigación, está relacionada con la metodología desarrollada para abordar el estudio no sólo de tratamientos *antigraffiti*, sino de toda clase de tratamientos superficiales (protectores y consolidantes) en el campo de la conservación del Patrimonio Histórico y Cultural. Tradicionalmente consiste en la evaluación de la modificación de las propiedades físicas por estos inducidas en los sustratos y en la determinación de su durabilidad. Esta tesis además de analizar estos aspectos, aporta un nuevo enfoque al caracterizar las interacciones entre los materiales de construcción y

This thesis presents a systematic study of changes in the physical properties of five construction materials (cement mortar, lime mortar, limestone, granite and brick) induced by two anti-graffiti treatments (Protectosil and Ormosil), explores as well their durability and the interactions between them (penetration depth of the polymers, chemical bonding and active centers) and characterizes the structure, and effectiveness of both treatments.

The main novelty of this research is related to the methodology employed, valid not only for anti-graffiti treatments but also for all superficial treatments (protectives and consolidants) in the field of Historic and Cultural Heritage. Traditionally these studies are based on the determinations of physical properties and durability of the treated construction materials. This thesis brings a new approach by characterizing the interactions between the substrates and the anti-graffiti selected.

los dos *antigraffiti* seleccionados.

Así, diferentes técnicas espectroscópicas (FTIR, RMN, micro-Raman) se han empleado por primera vez de manera conjunta para caracterizar las interacciones substrato-*antigraffiti*, aportando la termogravimetría y la calorimetría diferencial importante información complementaria.

La resonancia magnética de ^{29}Si y ^{13}C ha permitido establecer la existencia de interacciones químicas entre los substratos y tratamientos, mientras que la de núcleos ^1H ha proporcionado información relativa a la capacidad de recubrimiento de los *antigraffiti*.

La espectroscopía Raman se ha revelado como una herramienta eficaz para analizar la profundidad de penetración de los *antigraffiti*, cuando la concentración del elemento traza de los productos de tratamiento está por debajo del límite de detección del analizador EDX.

Además, de especial interés es la nueva aportación de la cromatografía inversa de gases en la determinación de las energías superficiales de materiales

So, different spectroscopic techniques (FTIR, NMR, micro-Raman) have been deployed for the first time together to characterize the interactions substrate-anti-graffiti.

Thermogravimetry and differential calorimetry provided as well, significant and complementary information.

^{29}Si and ^{13}C NMR studies established the existence of chemical interactions between substrates and treatments. ^1H NMR provided information relative to the capacity of coating of both anti-graffiti.

Raman spectroscopy has been revealed as an effective tool to analyze the penetration depth of the anti-graffiti, when the concentration of a trace element of the treatment is below the limit of detection of the analyzer EDX.

In addition, the new contribution of the inverse gas chromatography in the determination of the superficial energies of construction materials

de construcción impregnados con tratamientos protectores, que permita prever la reactividad de dichas superficies tratadas.

La principal dificultad de la metodología desarrollada consiste en correlacionar los resultados obtenidos en el estudio de sistemas simplificados (muestras en polvo) y en las probetas impregnadas con los tratamientos.

Se muestran a continuación las conclusiones concretas del trabajo:

I. Caracterización de los tratamientos antigraffiti

La aplicación de diferentes técnicas espectroscópicas (FTIR, Raman, RMN) ha permitido determinar los principios activos y el grado de polimerización de dos tratamientos *antigraffiti* una vez reticulados.

El Protectosil es un fluoroalkylsiloxano en base agua que contiene grupos amidoalkyl. Se caracteriza por la elevada longitud de sus cadenas laterales y su alto grado de polimerización en estado líquido, al estar constituido fundamentalmente por

impregnated with protective treatments, is of special interest because it allows foreseeing the reactivity of the above mentioned treated surfaces.

The main difficulty of the methodology employed is the correlation of the results obtained in powdered substrates and in prismatic specimens.

Next, the specific conclusions are shown:

I. Characterization of anti-graffiti coatings

Spectroscopic techniques (FTIR, Raman, NMR) were used to determine the active constituents and degree of polymerization in two anti-graffiti treatments, when they are reticulated.

Protectosil is a water-based fluoroalkylsiloxane containing amidoalkyl groups, characterized by lengthy lateral chains and a high degree of liquid state polymerization, mainly constituted by T^3 ($=R'Si(OSi)_3$) units (^{29}Si NMR). The chemical analysis

unidades T^3 ($=R'Si(OSi)_3$) (^{29}Si RMN), siendo su contenido en F del 48,6% (masa) y en C del 26,17%.

Del estudio espectroscópico del Ormosil se concluye que en el proceso de gelificación además de eliminarse los alcoholes (hidrolizados y del disolvente), se produce un incremento del grado de polimerización de los grupos siloxanos, aumentando en el espectro ^{29}Si RMN la intensidad relativa de las señales T^3 y D^2 ($=R_2'Si(OSi)_2$), pero sin llegar a la polimerización total al observarse señales T^2 ($=R'Si(OSi)OR_2$) y D^1 ($=R_2'Si(OSi)OR$).

La estabilidad térmica del Ormosil es superior a la del Protectosil, como señalan los estudios de termogravimetría y quimioluminiscencia. Ninguno de los tratamientos experimenta deterioro alguno tras la exposición a atmósfera contaminada (0,8 ppm de SO_2 durante 20 horas) y a radiación UV (2000 horas).

Sobre la superficie de vidrio, el Ormosil es más hidrofugante que el

revealed a 48.6 % F content and a 26.2% C.

It has been concluded from the spectroscopic studies of Ormosil, that gelification process causes an increase in the degree of polymerization of siloxane groups, represented by an increase in the relative intensity of T^3 and D^2 signals in the ^{29}Si NMR spectra. The polymerization is not totally completed as revealed the presence of resonances corresponding to T^2 ($=R'Si(OSi)OR_2$) and D^1 ($=R_2'Si(OSi)OR$) units. Moreover, the (solvent and hydrolized) alcohol disappeared, from the infrared and ^{13}C NMR spectra, as a result of evaporation.

The thermogravimetric and chemoluminescence findings showed Ormosil to be more thermally stable than Protectosil. Neither of the treatments exhibited decay after exposure to a polluted atmosphere (0.8 ppm of SO_2 for 20 hours) or UV radiation (2000 hours).

According to the receding angle findings, Ormosil was more water

Protectosil, de acuerdo a las determinaciones del ángulo de retroceso, a pesar de que la energía superficial de los grupos CF_3 es inferior a la de los CH_3 , porque la menor tensión superficial del tratamiento fluorado dificulta su adsorción en una superficie no porosa.

II. Modificaciones de las propiedades físicas de los materiales de construcción inducidas por los tratamientos antigraffiti

Color y brillo:

Los dos *antigraffiti* provocan un ligero oscurecimiento de las superficies y un débil “amarilleamiento”, que inducen mínimas variaciones de color total ($\Delta E^* < 5$ no son perceptibles por el ojo humano). Sólo en el granito se supera este umbral, por lo que queda demostrado que en muestras policromáticas el empleo de esta técnica no es adecuado. El Protectosil incrementa el brillo de las superficies y el Ormosil lo reduce (únicamente en el mortero de cemento este parámetro permanece invariable).

repellent than Protectosil on glass, even though the surface energy was greater in the CH_3 than in the CF_3 groups, because the lower surface tension of the fluorinated treatment hindered its adsorption on a non-porous surface.

II. Modifications of the physical properties of construction materials induced by anti-graffiti treatments

Colour and gloss:

The two anti-graffiti coatings darkened the surfaces slightly and generated weak “yellowing”, with minor variations in the overall colour ($\Delta E^ < 5$ not perceptible to the naked eye). The above threshold was exceeded in granite, however, denoting the unsuitability of this technique for multi-coloured surfaces. Surface gloss was raised by Protectosil and lowered by Ormosil, remaining unchanged in cement mortar only.*

Porosidad y saturación:

El Protectosil no modifica la porosidad total (accesible al mercurio) de los materiales de construcción, a diferencia del Ormosil que la reduce entre un 11 y un 49%, al rellenar fundamentalmente los poros de diámetro inferior a 1 micra. Los valores del denominado coeficiente de saturación se reducen de forma comparativa.

Permeabilidad:

De los dos tratamientos protectores es el Ormosil el que provoca el mayor descenso de permeabilidad al vapor de agua de los sustratos. Los resultados favorables del Protectosil en este ensayo (máxima reducción de la permeabilidad del 16% en la caliza), están directamente relacionados con la incapacidad del tratamiento para rellenar el sistema poroso del material (lo recubre sin sellarlo).

Hidro-repelencia:

Los resultados del ensayo de absorción de agua a baja presión muestran una clara correlación con los de porosimetría. Todas las superficies tratadas con Ormosil están correcta_

Porosity and saturation:

Protectosil had no effect on the total porosity (accessible to mercury) of these construction materials, whereas Ormosil, by filling the pores (primarily with a diameter of under one micron), lowered their porosity by 11 to 40 %. The so-called saturation coefficient values declined accordingly.

Permeability:

Substrate water vapour permeability decreased more with Ormosil than Protectosil. The favourable results recorded for Protectosil in this trial (with a maximum reduction of limestone permeability of 16 %) were directly related to its inability to fill the pore systems (it covered the substrate without sealing it tight).

Water repellence:

The low pressure water absorption test findings were clearly correlated to the porosimetry results. All the surfaces treated with Ormosil were sufficiently water repellent in the

mente hidrofugadas a largo plazo ($<0.35 \text{ kg/m}^2 \text{ h}$) (las del granito y el ladrillo son ya de por sí hidrófobas), a diferencia de las impregnadas con Protectosil, donde el descenso de agua absorbida no alcanza el umbral establecido, salvo en el mortero de cal.

El ensayo de la gota demuestra no ser el más adecuado para este tipo de análisis al no revelar un diferente comportamiento de los dos *antigraffiti* en los distintos sustratos (todas las superficies alcanzan la máxima hidro-repelencia).

Se demuestra que de los dos ángulos de contacto dinámico, es el de retroceso y no el de avance usado tradicionalmente, el que revela la verdadera hidro-repelencia a corto plazo de las superficies analizadas. En materiales no porosos (vidrio y granito) es mayor la capacidad hidrofugante a corto plazo del Ormosil, mientras que en el resto de los sustratos (mortero de cemento, caliza y ladrillo) es superior el comportamiento del Protectosil.

long term ($<0.35 \text{ kg/m}^2 \text{ h}$) (granite and brick are in themselves water repellent), whereas in the substrates treated with Protectosil, with the exception of lime mortar, the water absorbed failed to decline below the established threshold.

The drip test was not found to be particularly apt for this type of analysis, for it revealed no difference in the behaviour of the two coatings on any of the substrates (all the surfaces exhibited maximum water repellence).

Of the two dynamic contact angles, the receding rather than the traditionally used advancing angle gave a truer indication of the actual water repellence of the surfaces analyzed. In non-porous materials (glass and granite), Ormosil exhibited greater short-term water repellence, whereas Protectosil was more effective in the other substrates (cement mortar, limestone and brick).

III. Profundidad de penetración de los tratamientos *antigraffiti*

Se han utilizado técnicas complementarias para determinar la profundidad de penetración de los dos *antigraffiti*, destacando la eficacia del micro-Raman cuando la concentración del elemento trazador está por debajo del límite de detección del analizador EDX, debido a su elevada sensibilidad para detectar grupos orgánicos (ej. C-H).

Así los resultados señalan, que el F del Protectosil es un buen elemento trazador para determinar su profundidad de penetración a través de SEM/EDX a diferencia del Zr del Ormosil debido a su baja concentración.

En el granito los dos tratamientos permanecen en superficie (5-15 μm), a diferencia del mortero de cal, en el que dada su elevada porosidad, los *antigraffiti* alcanzan una profundidad máxima de aproximadamente 1,5 y 2 mm.

En el mortero de cemento, la profundidad de penetración del Ormosil (35 μm , micro-Raman) es ligeramente inferior a la alcanzada por el Protectosil (90 μm , BSE/EDX). Tal diferencia

III. Coating penetration depth

Complementary techniques have been deployed to determine the penetration depth of the two anti-graffiti coatings, emphasizing the efficiency of the micro-Raman when the concentration of the element tracer is below the limit of detection of the analyzer EDX, due to its high sensibility to detect organic groups (ej. C-H).

So, the findings showed that F is a good tracer element for the BSE/EDX determination of the penetration depth and distribution of the fluorinated coating (Protectosil). By contrast, the low Zr content in Ormosil ruled out detection with this technique.

Both treatments remained on the surface (5-15 μm) in granite, whereas due to the high porosity of lime mortar, the coatings penetrated to a depth of approximately 1.5 to 2 mm.

In cement mortar, Ormosil penetration (35 μm , micro-Raman) was slightly shallower than recorded for the Protectosil (90 μm , BSE/EDX), perhaps as a result of variations in the degree

puede estar relacionada con cambios en el grado de interconexión de los poros del material, derivados de la elaboración de las probetas.

Las determinaciones de la profundidad del Protectosil en el ladrillo, a través de BSE/EDX y micro-Raman, coinciden en señalar su distribución superficial. Es éste el único de los sustratos, en el que se observa una importante diferencia de comportamiento de los dos *antigraffiti*, al alcanzar el Ormosil una profundidad de hasta 570 micras. En la caliza sólo se ha podido determinar la profundidad de penetración del tratamiento fluorado (50-100 μm), porque la fluorescencia de la muestra impide la detección del Ormosil a través de micro-Raman.

Se concluye que ambos tratamientos protectores cumplen el requisito deseable como *antigraffiti* al penetrar poco en los sustratos estudiados, excepto en el mortero de cal.

of pore interconnections resulting from specimen preparation.

Both the BSE/EDX and micro-Raman techniques showed that Protectosil remained on the surface in brick. This was the sole substrate for which the two anti-graffiti products exhibited clearly different behaviour, for Ormosil reached depths of up to 570 microns. In limestone the penetration depth could be found for the fluorinated product only (50-100 μm), because the fluorescence of the sample itself impeded the micro-Raman detection of Ormosil.

The findings confirmed that with the exception of lime mortar, the anti-graffiti coatings scanty penetrated the substrates studied.

IV. Estudio de la interacción de los sustratos en polvo con los tratamientos antigraffiti

Se ha demostrado la interacción química de los dos *antigraffiti* con la pasta de cemento, el mortero de cal, la caliza y el granito a través de los estudios de RMN y TG-DSC.

Así en la pasta de cemento, el adelanto de la temperatura de descarbonatación provocado por el Protectosil y la inflexión a 600°C en el diferencial del termograma de las muestras impregnadas con Ormosil, son evidencias de interacción. La espectroscopia RMN de núcleos de ^{29}Si confirma los estudios de TG-DSC, señalando que los dos tratamientos protectores reaccionan con las unidades de silicio terminales de la cadena del gel C-S-H. Además, las perturbaciones de las señales de las cadenas laterales no fluoradas del Protectosil en el espectro de la pasta de cemento tratada con Protectosil, revelan la existencia de una fuerte interacción pasta de cemento/Protectosil.

En la caliza el desplazamiento significativo de la señal del tratamiento fluorado en el espectro de ^{29}Si evidencia la interacción de polímero y sustrato,

IV. Study of the interaction of substrate powder with anti-graffiti treatments

NMR and TG-DSC studies have established chemical interactions between substrates (cement paste, lime mortar, limestone and granite) and treatments.

So, the earlier attainment of decarbonation induced by Protectosil provided evidence of interaction in cement paste, for instance, while an inflection in the thermogram at 600 °C denoted interaction in the samples treated with Ormosil. ^{29}Si NMR spectroscopy confirmed the TG-DSC studies in cement paste to the effect that both protective treatments reacted with the silicon terminal units on the C-S-H chain. On the spectrum of the cement paste treated with Protectosil, moreover, disturbance observed in the signals for the non-fluorinated Protectosil chains revealed the existence of strong cement paste/Protectosil interactions.

In limestone, the significant shift in the signal for the fluorinated treatment on the ^{29}Si spectrum clearly denoted polymer/substrate reactivity.

coincidiendo con lo mostrado por el análisis termogravimétrico y de flujo de calor. Con Ormosil esta interacción no queda demostrada.

En el mortero de cal, la interacción con Protectosil viene probada por los estudios TG-DSC (adelantamiento de la temperatura de descarbonatación).

En el granito la perturbación de las resonancias de los núcleos ^{19}F del Protectosil cuando impregna las partículas del granito (única mezcla de sustrato y tratamiento donde se observa), revela la existencia de una fuerte interacción química entre este sustrato y el tratamiento fluorado.

La resonancia magnética del protón proporciona información relativa a la capacidad de recubrimiento de los *antigraffiti* sobre las partículas de los materiales de construcción.

V. Evaluación de la protección *antigraffiti*

Los resultados de la limpieza de las pintadas en los materiales protegidos con Protectosil son más satisfactorios que los alcanzados en los tratados con

This observation likewise concurred with the thermogravimetric and heat flow findings. The reactivity limestone/Ormosil has not been proved.

In the case of lime mortar, the TG-DSC studies provided evidence of interaction with Protectosil (earlier attainment of decarbonation).

The disturbance of the ^{19}F nuclear resonances in Protectosil when impregnating granite particles (the only substrate-treatment mix where this was observed) revealed the existence of a strong chemical interaction between the stone and the fluorinated product.

^1H magnetic resonance provided information relative to the degree of covering of the particles of construction materials when they are impregnated with the two anti-graffiti.

V. *Evaluation of anti-graffiti protection*

Cleaning was more satisfactory in the materials protected with Protectosil than in the substrates coated with Ormosil. The elimination of graffiti

Ormosil. La eliminación de los esmaltes provoca el oscurecimiento de las superficies y el “amarilleamiento” de la casi totalidad. El primero de los fenómenos es por lo general más acusado en los substratos tratados con Ormosil, y el segundo en los impregnados con Protectosil.

La superficie del ladrillo es la única en la que no hay evidentes restos de pintura tras los sucesivos ciclos de limpieza. Las propias características del substrato, baja rugosidad e hidrofugación previa en fábrica, favorecen la obtención de estos buenos resultados, sin embargo, las determinaciones de los parámetros cromáticos en superficies de ladrillo no impregnadas con los *antigraffiti* tras la limpieza de las pintadas, señalan la importancia de la naturaleza oleo-repelente de los dos tratamientos protectores, especialmente el Protectosil, en la consecución de una limpieza tan efectiva.

En la caliza la mayor parte de los esmaltes se logran eliminar, pero una pequeña parte queda retenida en los poros.

En el ladrillo, la caliza y el mortero de cemento las modificaciones

enamel darkened and “yellowed” nearly all the surfaces. Darkening was more intense in the substrates treated with Ormosil, and “yellowing” in the materials impregnated with Protectosil.

Brick was the only material with no visible traces of paint after successive cleaning cycles. The characteristics of the substrate, namely its scant roughness and prior, in-plant waterproofing, favoured these good results. Nonetheless, the post-cleaning chromatic values of untreated brick surfaces revealed the importance of the oil repellence of the two anti-graffiti treatments, particularly Protectosil, in achieving such effective cleaning.

Most of the paint could be removed from limestone, although traces remained trapped in the pores.

In brick, limestone and cement mortar the chromatic changes were

cromáticas determinadas son estables tras los sucesivos (cuatro) episodios de limpieza. En el granito protegido con los dos *antigraffiti*, la limpieza de las pintadas es inefectiva desde el primer ciclo (especialmente en la tratada con Ormosil), producto de su elevada rugosidad superficial. El mortero de cal sólo resiste un único episodio de limpieza (se eliminan no sólo las pinturas sino también parte superficial del material). De los tres esmaltes, el verde se limpia más fácilmente que el negro y el rojo.

En general, la hidro-repelencia conferida por los dos *antigraffiti* a los sustratos se ve disminuida por la presencia de las pinturas (descenso del ángulo de retroceso). Este hecho se acentúa en la mayor parte de los sustratos recubiertos con el tratamiento fluorado, tras la limpieza de las pintadas. En las impregnadas con Ormosil, la eliminación de las pintadas disminuye el valor del ángulo de retroceso, o no lo varía en el caso de la caliza y el mortero de cal (en relación al obtenido en las probetas pintadas), lo que es consecuencia de la limpieza ineficaz de los esmaltes en estos dos materiales.

stable after the (four) successive cleanings. Due to the extreme roughness of granite, cleaning was ineffective from the first cycle regardless of the treatment, but particularly in the Ormosil-coated specimen. Lime mortar resisted only one cleaning, which removed not only the paint, but part of the material surface. Of the three colours of paint used, green was more readily removed than black or red.

In general, the water-repellency of the substrates treated with the anti-graffiti was lowered by the presence of paints on their surfaces (decrease of the receding contact angle). After removal of the paints, the value of the receding angle declined even more in most of the construction materials treated with Protectosil. In samples treated with Ormosil, the value of the receding angle declined or remained unchanged after removal of the paints (compared to the specimens painted with enamels), this last was an indication of an ineffective cleaning.

VI. Determinación de las energías superficiales y de las constantes de acidez y basicidad

Por primera vez se han determinado la componente dispersiva de la energía superficial y las constantes de acidez y basicidad de materiales de construcción recubiertos con tratamientos *antigraffiti*, concluyéndose que la aplicación tanto de Protectosil como de Ormosil reduce la energía superficial de los substratos.

Antes de la impregnación, las energías superficiales de los cinco materiales de construcción seleccionados, a 40 y 50°C, se ordenan de mayor a menor, de la siguiente forma: caliza > granito > pasta de cemento > ladrillo > mortero de cal. Tras la aplicación del Protectosil la secuencia es la siguiente, pasta de cemento > ladrillo > granito > mortero de cal > caliza y con Ormosil (75%) pasta de cemento > mortero de cal > caliza > granito > ladrillo.

Se ha demostrado que los terminales CF_3 (Protectosil) son más eficientes que los CH_3 (Ormosil) a la hora de disminuir la energía superficial de los substratos, lo que explicaría los mejores resultados en la limpieza de las

VI. Determination of surface energies and acid and basic dissociation constants

For the first time the dispersive component of the superficial energy and the acid and basic constants of construction materials treated with anti-graffiti products have been determined. The findings showed that Protectosil and Ormosil lowered the surface energy of the substrates.

Ordered from most to least, the surface energies of the five construction materials selected before being impregnated, at 40 and 50 °C, were as follows: limestone > granite > cement paste > brick > lime mortar. With Protectosil the order was cement paste > brick > granite > lime mortar > limestone and with (75 %) Ormosil, cement paste > lime mortar > limestone > granite > brick.

It has been proved that CF_3 (Protectosil) terminals are more effective than CH_3 (Ormosil) terminals in lowering substrate surface energy, which would explain the more satisfactory removal of paints attained

pinturas, alcanzados en los materiales tratados con Protectosil.

Desde un punto de vista cuantitativo el Protectosil actúa más eficientemente que el Ormosil en la reducción de la energía superficial de la caliza y el mortero de cal. En el granito es también mejor el rendimiento del Protectosil, cuando se aplica más concentrado. En la pasta de cemento el comportamiento de ambos *antigraffiti* es similar, en el ladrillo (previamente hidrofugado en fábrica con un metilsiliconato), la reducción de la energía superficial es levemente superior cuando el material se impregna con Ormosil.

La reducción más significativa de las constantes de acidez y basicidad en la mayor parte de los sustratos, se produce con los tratamientos más concentrados. El Ormosil se dirige fundamentalmente a los centros básicos de la caliza y pasta de cemento, y a los ácidos del granito. El Protectosil en la caliza elimina tanto las funcionalidades ácidas como básicas, en la pasta de cemento principalmente las ácidas (cuando se aplica poco diluido) y en el granito las básicas. Ambos *antigraffiti*, especialmente el Protectosil, disminu_

in materials treated with Protectosil.

Quantitatively speaking, Protectosil reduced the surface energy of limestone and lime mortar more effectively than Ormosil. Protectosil also performed better on granite when the more concentrated solution was applied. The two coatings yielded similar results on cement paste, while in brick, which had been waterproofed in plant with methyl siliconate, surface energy was only slightly higher when the material was treated with Ormosil.

In most of the substrates, the most significant decline in acid and basic dissociation constants was found for the more concentrated form of the coatings. Ormosil was drawn essentially to the basic centres in limestone and cement paste, and to the acid centres in granite. In limestone, Protectosil eliminated both the acid and basic functional groups, but primarily the former in cement paste (when scantily diluted) and the later in granite. Both coatings, but especially Protectosil, lowered the number of acid

yen el número de centros ácidos de la superficie del mortero de cal e incrementan el número de funcionalidades básicas. También en el ladrillo ambos tratamientos incrementan el número de centros básicos

VII. Comportamiento de los sustratos frente a agentes agresivos

Ciclos hielo-deshielo

El Ormosil mejora la resistencia de los materiales a las heladas (salvo en la caliza), al disminuir su grado de saturación.

El Protectosil en cambio, acelera el deterioro que experimentan los sustratos, como la caliza, el ladrillo y el mortero de cal, al obstaculizar la pérdida de agua contenida en sus sistemas porosos, durante los sucesivos episodios de deshielo.

Exposición en atmósfera de SO₂

Por primera vez se ha estudiado el comportamiento de tratamientos *antigraffiti* frente a agentes contaminantes atmosféricos.

El Ormosil protege a la caliza y al mortero de cal, frente al ataque de

centres on the surface of the lime mortar and raised the number of basic functional groups. The number of basic centres also grew in brick when treated with both coatings.

VII. Substrate behaviour when exposed to aggressive agents

Freeze-thaw cycles

Ormosil improved material resistance to frost (except in limestone) by inducing a decline in their saturation coefficient.

Protectosil accelerated deterioration in substrates such as limestone, brick and lime mortar by obstructing the egress of water trapped in the pore systems during successive thawing episodes.

Exposure to SO₂

For the first time the behaviour of anti-graffiti treatments when exposed to atmospheric pollutants has been studied.

Ormosil blocked the formation of calcium sulfite hemihydrate, the first

SO₂ al inhibir la formación de sulfito cálcico hemihidratado, primer producto de la interacción de SO₂ con CaCO₃ causante del antiestético “amarilleamiento” de las superficies. En el ladrillo y el mortero de cemento en cambio, este tratamiento no impide la formación de yeso (producto de la oxidación del sulfito).

El Protectosil no protege los materiales de construcción estudiados frente al ataque del SO₂. El comportamiento de los materiales de construcción impregnados con este tratamiento es prácticamente el mismo que el de los no tratados.

Exposición UV

Las variaciones cromáticas registradas en las superficies de los materiales, protegidos con los *antigraffiti* y sin proteger, tras la exposición a luz UV no son significativas, salvo en el mortero de cemento.

Todos los sustratos exentos de tratamiento se oscurecen tras la radiación y los ciclos periódicos de pulverización de agua. El Protectosil evita tal oscurecimiento y además

product of the reaction between SO₂ and CaCO₃, in limestone and lime mortar, and therefore prevent surfaces from yellowing. By contrast, this treatment did not prevent the formation of gypsum (a sulfite oxidation product) in brick and cement mortar.

Protectosil did not protect construction materials against SO₂ attack. The behaviour of construction materials impregnated with this treatment was practically the same as in untreated surfaces.

Exposure to UV

The chromatic variations recorded in treated and untreated substrates after UV exposure were not significant, except in cement mortar.

All the unprotected substrates darkened after 2000 hours of exposure to UV radiation and periodic water spraying. Protectosil product prevented this darkening and protected mortars

protege a los morteros de la erosión superficial. El Ormosil protege a la caliza y al ladrillo del oscurecimiento (ensuciamiento), pero no de la erosión a los morteros al ser menor la cantidad de residuo activo que permanece en superficie.

La heterogeneidad cromática del granito impide un análisis análogo al del resto de los substratos.

against surface erosion. Ormosil prevented darkening (soiling) in limestone and brick, but failed to protect the mortars against surface erosion.

Due to its chromatic heterogeneity, granite could be not be analyzed for this parameter